



UNIVERSIDADE FEDERAL DO CEARÁ
CENTRO DE TECNOLOGIA
DEPARTAMENTO ENGENHARIA METALÚRGICA E DE MATERIAIS
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA E CIÊNCIA
DE MATERIAIS

MARCOS NATAN DA SILVA LIMA

MICROESTRUTURA, CORROSÃO E PROPRIEDADES MECÂNICAS DE UM AÇO
COM ALTO TEOR DE MANGANÊS (27%p) PARA APLICAÇÕES CRIOGÊNICAS

FORTALEZA

2018

MARCOS NATAN DA SILVA LIMA

MICROESTRUTURA, CORROSÃO E PROPRIEDADES MECÂNICAS DE UM AÇO
COM ALTO TEOR DE MANGANÊS (27%p) PARA APLICAÇÕES CRIOGÊNICAS.

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia e Ciência de Materiais da Universidade Federal do Ceará, como requisito parcial à obtenção do título de Mestre em Engenharia e Ciência de Materiais. Área de Concentração: Processos de Transformação e Degradação de Materiais.

Orientador: Prof. Dr. Hamilton Ferreira Gomes de Abreu

FORTALEZA

2018

Dados Internacionais de Catalogação na Publicação
Universidade Federal do Ceará
Biblioteca Universitária

Gerada automaticamente pelo módulo Catalog, mediante os dados fornecidos pelo(a) autor(a)

L699m Lima, Marcos Natan da Silva.
Microestrutura, Corrosão e Propriedades Mecânicas de um aço com alto teor de Manganês (27%p) para aplicações criogênicas / Marcos Natan da Silva Lima. – 2018.
149 f. : il. color.

Dissertação (mestrado) – Universidade Federal do Ceará, Centro de Tecnologia, Programa de Pós-Graduação em Engenharia e Ciência de Materiais, Fortaleza, 2018.
Orientação: Prof. Dr. Hamilton Ferreira Gomes de Abreu.

1. Aço alto Manganês. 2. Ductilidade. 3. Austenita. 4. Martensita Épsilon. 5. Gás Natural Liquefeito. I. Título.

CDD 620.11

MARCOS NATAN DA SILVA LIMA

MICROESTRUTURA, CORROSÃO E PROPRIEDADES MECÂNICAS DE UM AÇO
COM ALTO TEOR DE MANGANÊS (27%p) PARA APLICAÇÕES CRIOGÊNICAS.

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia e Ciência de Materiais da Universidade Federal do Ceará, como requisito parcial à obtenção do título de Mestre em Engenharia e Ciência de Materiais. Área de Concentração: Processos de Transformação e Degradação de Materiais.

Aprovada em: 31/01/2018.

BANCA EXAMINADORA

Prof. Dr. Hamilton Ferreira Gomes de Abreu
Universidade Federal do Ceará (UFC)

Prof. Dr. Walney Silva Araújo
Universidade Federal do Ceará (UFC)

Prof. Dr. Francisco Nélio Costa Freitas
Instituto Federal do Ceará (IFCE)

A Deus.

Aos meus pais, Aureliano e Dorismar.

Aos meus irmãos, Ana Michele e Marcos Aurélio.

AGRADECIMENTOS

A Deus, por tudo.

Aos meus pais Aureliano e Dorismar, pelo apoio em todos os momentos da minha vida, por estarem sempre me protegendo e me guiando. Sendo eles os grandes responsáveis por eu chegar até aqui.

Aos meus irmãos Michele e Marcos, que tanto me inspiram, me apoiaram por esse longo caminho da vida acadêmica e me mostraram que o estudo é capaz de modificar a visão de mundo.

A minha namorada Marina Soares, fiel companheira durante toda a minha vida acadêmica, e sempre com palavras de amor, carinho, esperança e apoio. Por ter me mostrado que eu poderia transpor os meus obstáculos. Pela força. Pela paciência.

Aos amigos que compartilharam muitas horas de estudo, estresses, brincadeiras, dedicação, companheirismo e que contribuíram para o meu trabalho nesta longa caminhada, em especial: Raphaella Hermont, Mauro Cerra, Úrsula Cid, Daniel de Castro, Pablo Leão, Rafaela de Sousa, Raianne Ferreira.

Ao Engenheiro Dr. Flávio Herculano, pela amizade, conhecimento e por sempre estar à disposição para me ajudar.

Ao ex-bolsista e colega do LACAM, em especial Thiago César, pelas excelentes análises microscópicas.

Aos bolsistas e colegas do LACAM, em especial aos bolsistas Pedro Paulo e João Victor. Aos que me ajudaram em algum momento durante esses vários meses de realização deste trabalho: Soraya, Whescley de Abreu, Amilton.

Ao Prof. Me. Waydson, pela atenção e companheirismo, que sempre me escutou e me atendeu nos momentos em que precisei e sempre foi um amigo durante toda a realização deste trabalho, com suas valorosas contribuições e esclarecimentos.

Aos Professores, amigos e companheiros de pesquisa, Prof. Me. Jean Jefferson, pela ajuda, disponibilidade, amizade e conhecimentos repassados, aos Prof. Me. Francisco Oliveira e Prof. Me Venceslau Xavier pela confiança e total disponibilidade para a utilização do Laboratório de Materiais (LMAT) do Instituto Federal do Ceará (IFCE) Campus de Maracanaú, ao Prof. Me. Joao Rodrigues pelos ensinamentos de métodos utilizados durante a pesquisa, a Prof.(a) Me. Isabel Barros pela importantíssima contribuição para o meu trabalho, com muita dedicação e responsabilidade teve ações que somaram muitos resultados que seriam impossíveis sem sua iniciativa.

Ao Prof. Dr. Hamilton Ferreira Gomes, pela orientação, pelas oportunidades a mim acreditadas, pela disponibilidade e confiança dada a mim no Laboratório de Caracterização dos Materiais (Lacam). Que sempre mais que professor, desde a graduação vem contribuindo muito para a minha formação profissional, obrigado pela sua compreensão, conselhos, ajuda, amizade, conhecimento, paciência, em tudo que precisei durante esses dois anos de pesquisa.

Ao Prof. Dr. Walney Silva Araújo, que, disponibilizou sua atenção, laboratório e conhecimento para me ajudar, sempre que precisei, desde a graduação, esteve disposto a me atender com atenção e me aconselhando o melhor caminho a seguir no decorrer das disciplinas do curso. Pela disponibilidade do Laboratório de Pesquisa em Corrosão. Pela disponibilidade para participar da banca.

Ao Prof. Dr. Francisco Nélio Costa Freitas, que sempre mais que professor, disponibilizou seu Laboratório de Metrologia (LMET) e disponibilidade para me ajudar, sempre que precisei. Pela disponibilidade da realização de ensaios no Instituto Federal do Ceará (IFCE) Campus de Maracanaú. Pela disponibilidade para participar da banca.

Aos professores do Departamento de Pós-Graduação em Engenharia e Ciência de Materiais da UFC, por cada ensinamento me dado ao longo desses quase dois anos.

A Fundação de Aço Inox pelo fornecimento do aço utilizado nesta pesquisa.

Ao SENAI-CE pelos processos de laminação realizados na instituição.

A Universidade Estadual de Campinas (Unicamp-SP) pelos processos de laminação realizados na instituição.

À Fundação Cearense de Apoio ao Desenvolvimento Científico e Tecnológico - FUNCAP, pelo apoio financeiro com a manutenção da bolsa de auxílio.

“O SENHOR é o meu pastor, nada me faltará;
Deitar-me faz em verdes pastos, guia-me mansamente a águas tranquilas; Refrigera a minha alma, guia-me pelas veredas da justiça, por amor do seu nome. Ainda que eu andasse pelo vale da sombra da morte, não temeria mal algum, porque tu estás comigo; a tua vara e o teu cajado me consolam; Certamente que a bondade e a misericórdia me seguirão todos os dias da minha vida; e habitarei na casa do Senhor por longos dias”.

Salmos 23:1-6 – Bíblia Sagrada.

RESUMO

O gás natural é uma fonte de energia alternativa muito promissora, e pode muito bem vir a ser o principal combustível nas próximas décadas, tem vasta base de recursos e as suas vantagens ambientais são amplamente reconhecidas. Devido a isso, o armazenamento e transporte de gás natural liquefeito (GNL) é cada vez mais importante. Para fabricação do tanque de armazenamento e transporte de GNL são utilizadas ligas de alumínio, aços inoxidáveis austeníticos, a liga 9% de Ni, dentre outros. Mas todos esses materiais têm desvantagens, como consumíveis de soldagem caros, dificuldades de soldagem, além do seu elevado custo de fabricação. Ligas com alto teor de Mn pode ser uma alternativa atraente para tal aplicação. O Manganês faz parte do grupo de elementos estabilizadores da austenita em aços. As ligas a base de Mn possuem custos baixos de produção se comparadas às utilizadas atualmente. A liga caracterizada foi a Fe27Mn1Si. As temperaturas de laminação e tratamento térmico de solubilização foram obtidas dos diagramas de fases plotados no *software Thermo-Calc®*. Foram realizadas laminações a quente em temperaturas de 700°C e 1100°C. Foram aplicadas reduções de 80% e 60% da espessura inicial. Foram realizados resfriamentos em água, ar e forno. A microestrutura da liga Fe27Mn1Si foi caracterizada pelas técnicas de microscopia ótica e eletrônica de varredura. Foi observada a presença das fases Austenita e Martensita-ε. As fases foram analisadas e quantificadas através das técnicas de EBSD e DRX. Foi observado um aumento da fase Martensita-ε para uma menor velocidade de resfriamento. Foram investigadas as propriedades mecânicas da liga Fe27Mn1Si. Os ensaios de tração e de energia de impacto Charpy foram realizados em temperatura ambiente e criogênica (-196°C). A liga com alto teor de Mn combinou alta resistência com boa ductilidade. Foi analisada a resistência à corrosão em solução 0,001M de NaCl através das técnicas de OCP e curvas de polarização.

Palavras-chave: aço alto Manganês, ductilidade, GNL, Austenita, resistência mecânica, corrosão, Martensita-ε.

ABSTRACT

Natural gas is a very promising alternative energy source, and may well be the main fuel in the coming decades, has a vast resource base and its environmental advantages are widely recognized. Because of this, the storage and transportation of liquefied natural gas (LNG) is increasingly important. For the manufacture of the storage tank and transport of LNG are used aluminum alloys, austenitic stainless steels, alloy 9% Ni, among others. But all these materials have disadvantages, such as expensive welding consumables, welding difficulties, and its high manufacturing cost. Alloys with high Mn content can be an attractive alternative to such an application. Manganese is part of the group of stabilizing elements of austenite in steels. Mn-based alloys have low production costs compared to those currently used. The alloy characterized was Fe27Mn1Si. The rolling and solubilization heat treatment temperatures were obtained from the phase diagrams plotted in the Thermo-Calc® software. Hot laminations were carried out at temperatures of 700°C and 1100°C. Reductions of 80% and 60% of the initial thickness were applied. Coolings were made in water, air and furnace. The microstructure of the Fe27Mn1Si alloy was characterized by scanning electron and optical microscopy techniques. The presence of the Austenite and Martensite- ϵ phases was observed. The phases were analyzed and quantified using the EBSD and XRD techniques. An increase of the Martensite- ϵ phase was observed for a lower cooling rate. The mechanical properties of the Fe27Mn1Si alloy were investigated. The traction and Charpy impact energy tests were performed at room temperature and cryogenic (-196°C). The alloy with high Mn content combined high strength with good ductility. The corrosion resistance in 0.001M NaCl solution was analyzed by OCP techniques and polarization curves.

Keywords: high manganese steel, ductility, LNG, Austenite, mechanical strength, corrosion, Martensite- ϵ .

LISTA DE FIGURAS

Figura 1	— Fe-Mn diagrama de fases em equilíbrio.	24
Figura 2	— Diagrama de fases metaestável do sistema Fe-Mn-C, para ligas resfriadas até à temperatura ambiente, após aquecimento a 950°C.....	25
Figura 3	— Desenho esquemático do empilhamento de planos (CFC—HC).....	27
Figura 4	— Representação esquemática da influência do EFE (temperatura e composição) sobre as características na deformação da austenita.	28
Figura 5	— Efeitos Mn e C nos mecanismos TWIP e TRIP em quatro ligas alto Mn baseados no diagrama de Schumann.	31
Figura 6	— Transformação Martensítica com variação de Mn e C a 973K.....	34
Figura 7	— Típico tanque de armazenagem de (GNL) acima do solo.	43
Figura 8	— Proporção do preço de Ni-Mn.....	44
Figura 9	— Número de publicações e patentes relacionadas aos aços austeníticos com altos teores de Mn.	45
Figura 10	— Difratoograma e porcentagens de fases em diferentes condições de resfriamento para uma liga Fe-17Mn-0.06C.	47
Figura 11	— Difratoograma e porcentagem de fases em diferentes condições de resfriamento para uma liga Fe-26Mn-0.14C.	47
Figura 12	— Gráfico Tensão vs Deformação de engenharia e verdadeira, em temperaturas ambiente e criogênica para uma liga Fe24Mn0,016C.	48
Figura 13	— Ensaio Charpy para quatro aços alto Mn, com e sem Al.	49
Figura 14	— Micrografias óticas de uma Liga Fe-15Mn-2Cr-0.6C.....	49
Figura 15	— Micrografias obtidas por MEV de uma liga Fe-24Mn.	50
Figura 16	— Mapas obtidos por EBSD em (Azul Claro-Austenita- γ ; Laranja-Martensita- ϵ). (a) Somente Austenita, (b) Austenita mais 8% de Martensita- ϵ , (c) Austenita mais 58% de Martensita- ϵ	51
Figura 17	— Mapas obtidos por EBSD, (a) Bandas de contraste, (b) EBSD em (amarelo Austenita- γ ; vermelho Martensita- ϵ ; linhas pretas são contornos de grão—CG>15). Aumento 3000x.....	51
Figura 18	— Curvas de OCP do aço 9% Níquel e dos aços alto Manganês em solução aquosa 0,001M de NaCl.....	53
Figura 19	— Curvas de polarização potenciodinâmica.	54
Figura 20	— Curvas de polarização linear em solução 0,5M de NaCl de 3 aços alto Manganês e um aço inoxidável.	55
Figura 21	— Ensaio de tração criogênica.	65
Figura 22	— Corpos de prova e ensaio de energia de impacto Charpy.	67
Figura 23	— Ilustração dos equipamentos empregados nos ensaio eletroquímicos.	68
Figura 24	— Fluxograma de etapas da pesquisa.	69
Figura 25	— Diagrama de fases do Sistema FeMnSi. A linha marrom representa a composição da liga Fe27Mn1Si no diagrama.	70
Figura 26	— Gráfico de fração em massa de fase com o aumento da temperatura do aço Fe27Mn-1Si.....	71
Figura 27	— Micrografias da amostra em seu estado bruto de fusão. (a) borda e (b) centro da amostra.	72
Figura 28	— Micrografias da amostra solubilizada a: (a) 700C° (b) 900C°. Aumento de 200x e 500x.	73
Figura 29	— Micrografias da amostra laminada/solubilizada a 700°C: (a) 60% deformada e (b) 80% deformada. Aumento de 200x e 500x.....	74

Figura 30 — Micrografias MEV, modo BSE da amostra laminada/solubilizada a 700°C: (a) 60% deformada e (b) 80% deformada. Aumento de 3000x.	75
Figura 31 — Diagrama de fases metaestável do sistema Fe-Mn-C, para ligas de Fe-Mn-C resfriadas até à temperatura ambiente, após aquecimento a 950 ° C. Posicionamento da Liga em estudo.	76
Figura 32 — Mapas EBSD da amostra laminada/solubilizada a 700°C, 80% deformada. Aumento de 5000x. (a) bandas de contraste, (b) fração recristalizada.	77
Figura 33 — Mapas EBSD da amostra laminada/solubilizada a 700°C, 80% deformada. Aumento de 5000x. Martensita- ϵ em vermelho. Austenita em azul.	77
Figura 34 — Micrografias das amostras laminadas 80% deformadas/solubilizadas a (a) 800°C, (b) 900°C e (c) 1000°C. 60% deformadas/solubilizadas a (d) 800°C, (e) 900°C e (f) 1000°C. Aumento de 50x.	78
Figura 35 — Micrografias das amostras laminadas a quente 80% deformadas/solubilizadas com resfriamento em (a) água, (b) ar e (c) forno. Aumento de 200x.	79
Figura 36 — Micrografias das amostras laminadas a quente 80% deformadas/solubilizadas com resfriamento em (a) água, (b) ar e (c) forno. Aumento de 500x.	80
Figura 37 — Micrografias das amostras laminadas a quente 60% deformadas/solubilizadas com resfriamento em (a) água, (b) ar e (c) forno. Aumento de 200x.	81
Figura 38 — Micrografias das amostras laminadas a quente 60% deformadas/solubilizadas com resfriamento em (a) água, (b) ar e (c) forno. Aumento de 500x.	82
Figura 39 — MEV de amostra laminada a quente 80% deformada/ solubilizada e resfriada em água. Aumento 3500x.	84
Figura 40 — MEV/EDS de amostra laminada a quente 80% deformada/solubilizada e resfriada em água. Aumento 5000x.	85
Figura 41 — MEV/EDS de amostra laminada a quente 80% deformada/solubilizada e resfriada ao ar. Aumento 3500x.	86
Figura 42 — MEV/EDS de amostra laminada a quente 80% deformada/solubilizada e resfriada ao forno. Aumento 2500x.	87
Figura 43 — MEV/EDS de amostra laminada a quente 60% deformada/solubilizada e resfriada em água. Aumento 2500x.	88
Figura 44 — MEV/EDS de amostra laminada a quente 60% deformada, solubilizada e resfriada em água. Aumento 5000x.	89
Figura 45 — MEV/EDS de amostra laminada a quente 60% deformada/solubilizada e resfriada ao ar. Aumento 3500x.	90
Figura 46 — MEV/EDS de amostra laminada a quente 60% deformada/solubilizada e resfriada ao forno. Aumento 2500x.	91
Figura 47 — MEV modo SE e análise EDS de amostra laminada a quente 60% deformada/ solubilizada e resfriada ao ar. Aumento 2000x.	92
Figura 48 — Mapas de EBSD, amostra laminada a quente 80% deformada/solubilizada e resfriada em água. Aumento de 500x. (a) IPF- γ , (b) IPF- ϵ , (c) mapa de fases. .	93
Figura 49 — Identificação de maclas por EBSD, amostra laminada a quente 80% deformada/solubilizada e resfriada em água. Aumento de 500x. (a) bandas de contraste. (b) medição de “misorientation”.	94
Figura 50 — Mapas de EBSD, amostra laminada a quente 80% deformada/solubilizada e resfriada ao ar. Aumento de 500x. (a) IPF- γ , (b) IPF- ϵ , (c) mapa de fases.	95
Figura 51 — Identificação de maclas por EBSD, amostra laminada a quente 80% deformada/solubilizada e resfriada ao ar. Aumento de 500x. (a) bandas de contraste. (b) medição de “misorientation”.	96
Figura 52 — Mapas de EBSD, amostra laminada a quente 80% deformada/solubilizada e resfriada ao forno. Aumento de 500x. (a) IPF- γ , (b) IPF- ϵ , (c) mapa de fases. .	97

Figura 53 — Mapas de EBSD, amostra laminada a quente 60% deformada/solubilizada e resfriada em água. Aumento de 500x. (a) IPF- γ , (b) IPF- ε , (c) mapa de fases. .	98
Figura 54 — Identificação de maclas por EBSD, amostra laminada a quente 60% deformada/solubilizada e resfriada em água. Aumento de 500x. (a) bandas de contraste. (b) medição de “misorientation”.....	99
Figura 55 — Mapas de EBSD, amostra laminada a quente 60% deformada/solubilizada e resfriada ao ar. Aumento de 500x. (a) IPF- γ , (b) IPF- ε , (c) mapa de fases.	100
Figura 56 — Identificação de maclas por EBSD, amostra laminada a quente 60% deformada/solubilizada e resfriada ao ar. Aumento de 500x. (a) bandas de contraste. (b) medição de “misorientation”.....	101
Figura 57 — Mapas EBSD, amostra laminada a quente 60% deformada/solubilizada e resfriada ao forno. Aumento de 500x. (a) mapa de fases, (b) IPF.	102
Figura 58 — Identificação de maclas por EBSD, amostra laminada a quente 60% deformada/solubilizada e resfriada ao forno. Aumento de 500x. (a) bandas de contraste. (b) medição de “misorientation”.....	103
Figura 59 — Difratoograma da condição como recebido, bruto de fusão. Fonte de Co $K\alpha$. ..	104
Figura 60 — Difratoograma das amostras laminadas 80% deformadas/solubilizadas com resfriamento em água, ar e forno. Fonte de Co $K\alpha$	105
Figura 61 — Difratoograma das amostras laminadas 60% deformadas/solubilizadas com resfriamento em água, ar e forno. Fonte de Co $K\alpha$	106
Figura 62 — Micrografia da amostra 80% deformada/solubilizada com estrutura austenítica e presença de Martensita- ε . Aumento 200x.	111
Figura 63 — Fotos dos corpos de prova de tração ensaiados em temperatura ambiente. (a) 80% deformada e (b) 60% deformada.	112
Figura 64 — Fotos dos corpos de prova de tração ensaiados em temperatura criogênica. (a) 80% deformada e (b) 60% deformada.	112
Figura 65 — Gráficos Tensão vs Deformação de engenharia e verdadeira. Temperaturas ambiente e criogênica para ambas as deformações da liga Fe27Mn1Si.	114
Figura 66 — Tipos de serrações.	116
Figura 67 — Fractografia em MEV do corpo de prova laminado a quente 80% deformado/solubilizado, usinado, após ensaios de tração em temperatura (a) criogênica, aumento de 1500x e (b)3000x, (c) ambiente, aumento de 1500x e (d) 3500x.	117
Figura 68 — Fractografia em MEV do corpo de prova laminado a quente 60% deformado/solubilizado, usinado, após ensaios de tração em temperatura (a) criogênica aumento de 1500x e (b)3000x, (c) ambiente aumento de 1500x e (d) 4000x.	119
Figura 69 — Corpos de prova após ensaio de impacto Charpy a temperatura ambiente, e após o ensaio de impacto Charpy a temperatura criogênica para ambas as deformações da liga Fe27Mn1Si.	120
Figura 70 — Fractografia em MEV do corpo de prova laminado a quente 80% deformado/solubilizado, usinado, após ensaios de energia de impacto Charpy em temperatura (a) criogênica e (b) ambiente, aumento de 1500x.	122
Figura 71 — Fractografia em MEV do corpo de prova laminado a quente 60% deformado/solubilizado, usinado, após ensaios de energia de impacto Charpy em temperatura (a) criogênica e (b) ambiente, aumento de 1500x.	123
Figura 72 — Curvas de OCP do aço 9% Níquel em soluções com diferentes concentrações de NaCl.	125
Figura 73 — Curvas de Polarização Linear Anódica do aço 9% Níquel em soluções com diferentes concentrações de NaCl.....	125

Figura 74 — Curvas de OCP em solução aquosa 0,001M de NaCl, do aço 9%Ni e da liga Fe27Mn1Si, (80-60%) deformada, solubilizada a 1100°C/1h, resfriada em água.....	126
Figura 75 — Curvas de Polarização Linear em solução aquosa 0,001M de NaCl, do aço 9%Ni e da liga Fe27Mn1Si, (80-60%) deformada, solubilizada a 1100°C/1h, resfriada em água.	127
Figura 76 — Micrografia eletrônica de varredura dos produtos de corrosão do aço 9% níquel em solução aquosa 0,001M de NaCl. (a) aumento 100x. (b) aumento 200x.....	129
Figura 77 — Micrografia eletrônica de varredura dos produtos de corrosão em solução aquosa 0,001M de NaCl, da liga Fe27Mn1Si, 80% deformada, solubilizada a 1100°C/1h, resfriada em água.	131
Figura 78 — Micrografia eletrônica de varredura dos produtos de corrosão em solução aquosa 0,001M de NaCl, da liga Fe27Mn1Si, 60% deformada, solubilizada a 1100°C/1,5h, resfriada em água.	133

LISTA DE TABELAS

Tabela 1	— Efeitos do Mn em aço Carbono.	29
Tabela 2	— Valores de resistência à tração da liga Fe9Ni, em ($T \cong -196^{\circ}\text{C}$).....	41
Tabela 3	— Valores de energia de impacto Charpy da liga Fe9Ni, em ($T \cong -196^{\circ}\text{C}$).....	41
Tabela 4	— Composição Química e as propriedades mecânicas de aço alto Mn para os tanques de GNL.....	46
Tabela 5	— Composição química dos aços utilizados nesta pesquisa.	56
Tabela 6	— Tamanho de grão das amostras laminadas 80% e 60% deformadas/ solubilizadas com diferentes resfriamentos e a energia de falha de empilhamento para a liga Fe27Mn1Si.	83
Tabela 7	— Quantificação de fases por dados obtidos no DRX, para a liga Fe27Mn1Si... ..	108
Tabela 8	— Valores de dureza Vickers para a liga Fe27mn1Si laminada a quente como recebida e solubilizada com resfriamento em água.....	110
Tabela 9	— Valores de microdureza para a liga Fe27mn1Si laminada a quente, solubilizada com resfriamento em água.....	111
Tabela 10	— Propriedades mecânicas obtidas no ensaio de tração para o aço alto Mn.	113
Tabela 11	— Valores de energia obtidos no ensaio de impacto Charpy e calculados para o aço criogênico.	121
Tabela 12	— Potenciais de Corrosão (E_{corr}) da liga Fe27Mn1Si em solução 0,001M de NaCl.	127
Tabela 13	— Medidas de pH da solução 0,001M de NaCl antes e depois do ensaio de polarização para as três ligas ensaiadas.	128
Tabela 14	— Resultado do EDS quantificado por elementos dos produtos de corrosão do aço 9% níquel em solução 0,001M de NaCl.	130
Tabela 15	— Resultado do EDS quantificado por elementos dos produtos de corrosão em solução 0,001M de NaCl da liga Fe27Mn1Si, 80% deformada, solubilizada a $1100^{\circ}\text{C}/1\text{h}$, resfriada em água.	132
Tabela 16	— Resultado do EDS quantificado por elementos dos produtos de corrosão em solução 0,001M de NaCl da liga Fe27Mn1Si, 60% deformada, solubilizada a $1100^{\circ}\text{C}/1,5\text{h}$, resfriada em água.	134

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

ASME	<i>American Society of Mechanical Engineers</i>
CCC	Cúbica de Corpo Centrado
CFC	Cúbica de Face Centrada
EDS	<i>Energy Dispersive Spectrometry</i>
EBSD	<i>Electron backscatter diffraction</i>
FOB	<i>Free on Board</i>
GNL	Gás Natural Liquefeito
HC	Hexagonal Compacta
HB	Dureza <i>Brinell</i>
HRB	Dureza <i>Rockwell-EscalaB</i>
HV	Dureza <i>Vickers</i>
IPDI	Instituto de Pesquisa Desenvolvimento e Inovação
LAF	Laboratório de Fundição da Universidade Federal do Ceará
LACAM	Laboratório de Caracterização dos Materiais
LEM	Laboratório de Ensaio Mecânicos
LPC	Laboratório de Pesquisa em Corrosão
LPTS	Laboratório de Pesquisa e Tecnologia em Soldagem
LMAT	Laboratório de Materiais
LMET	Laboratório de Metrologia
MEV	Microscópio Eletrônico de Varredura
MEV	Microscópio Eletrônico de Varredura com Emissão de Campo
MET	Microscópio de Transmissão
mN	Milnewtons
OES	<i>Optical Emission Spectroscopy</i>
PVC	Policloreto de Vinila
EFE	Energia de Falha de Empilhamento
µm	Micrometro
mJ	Milijoule
K	Kelvin
TRIP/TWIP	Transformation Induced Plasticity/ Twinning Induced Plasticity
MPa	Mega Pascal

LISTA DE SÍMBOLOS

%	Porcentagem
γ	Gama
α	Alfa
ε	Épsilon
US\$	Dólar
°C	Graus Celsius
\cong	Aproximado
Ni	Elemento químico Níquel
Al	Elemento químico alumínio
Mn	Elemento químico Manganês
Ti	Elemento químico Titânio
Cr	Elemento químico Cromo
Mo	Elemento químico Molibdênio
Si	Elemento químico Silício
S	Elemento químico Enxofre
O	Elemento químico Oxigênio
Cu	Elemento químico Cobre
C	Elemento químico Carbono
N	Elemento químico Sódio
Cl	Elemento químico Cloro
P	Elemento químico Fósforo
+	Adição
K	Kelvin
s	segundos
(t)	Tonelada
mV	Milivolts
I	Corrente
J	Joule

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO.....	21
2	Objetivos.....	23
2.1	Objetivo Geral.....	23
2.2	Objetivos Específicos.....	23
3	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	24
3.1	Diagramas de Fases do sistema Fe-Mn e Fe-Mn-C.....	24
3.2	Tratamento Térmico.....	25
3.3	Energia de Falha de Empilhamento (EFE).....	26
3.4	Utilização do Mn e Si no aço.....	28
3.5	Mecanismos TWIP e TRIP.....	30
3.6	Martensita.....	31
3.7	<i>Electron backscatter diffraction</i> (EBSD).....	35
3.8	Difração de Raios-X.....	37
3.8.1	<i>Análise de Identificação e Quantificação de fases</i>	38
3.9	Aços 9% Níquel (Ni).....	40
3.10	Aços com Alto teor de Manganês (Mn).....	41
3.11	Corrosão.....	52
3.11.1	<i>Potencial de Circuito Aberto (OCP)</i>	52
3.11.2	<i>Curvas de Polarização</i>	53
4	MATERIAIS E MÉTODOS.....	56
4.1	Material.....	56
4.2	Análise Química.....	56
4.3	Simulação Termodinâmica.....	57
4.4	Laminação a Quente e Solubilização.....	58
4.4.1	<i>Primeira Etapa</i>	58
4.4.2	<i>Segunda Etapa</i>	58
4.5	Caracterização Microestrutural.....	60
4.5.1	<i>Microscopia Ótica</i>	60
4.5.2	<i>Microscopia Eletrônica de Varredura e EBSD</i>	61
4.6	Difração de Raios-X.....	61
4.6.1	<i>Software Utilizado para a Análise dos Difratogramas</i>	62

4.6.2	<i>Considerações na Quantificação das Fases por Raios-X</i>	62
4.7	Ensaio Mecânico	63
4.7.1	<i>Medidas de Dureza</i>	63
4.7.2	<i>Medidas de Microdureza</i>	63
4.7.3	<i>Ensaio de Tração</i>	64
4.7.4	<i>Ensaio de Energia de Impacto Charpy</i>	66
4.8	Ensaio de Corrosão	67
5	RESULTADOS E DISCUSSÃO	70
5.1	Análise Termodinâmica do Sistema Fe-Mn-Si	70
5.2	Caracterização Microestrutural – Primeira Etapa	72
5.2.1	<i>Microscopia Ótica</i>	72
5.2.2	<i>Microscopia Eletrônica de Varredura</i>	75
5.2.3	<i>EBSD (Electron backscatter diffraction)</i>	76
5.3	Caracterização Microestrutural – Segunda Etapa	77
5.3.1	<i>Microscopia Ótica</i>	78
5.3.2	<i>Microscopia Eletrônica de Varredura</i>	83
5.3.3	<i>EBSD (Electron backscatter diffraction)</i>	93
5.4	Análise por Difração de Raios-X	103
5.5	Ensaio de Dureza e Microdureza	110
5.6	Ensaio de Tração	112
5.7	Ensaio de Energia de Impacto Charpy	119
5.8	Resistência à Corrosão	124
5.8.1	<i>Solução de NaCl</i>	124
5.8.2	<i>Análise do Produto de Corrosão</i>	128
6	CONCLUSÃO	135
	REFERÊNCIAS	138

1 INTRODUÇÃO

O gás natural é uma fonte de energia alternativa menos poluente que pode muito bem vir a ser o principal combustível nos próximos anos. Pensando nesse futuro próximo será cada vez mais necessário transportar e armazenar o gás natural liquefeito em temperaturas criogênicas. Esse armazenamento se dá em tanques de aço. Atualmente, estes tanques são fabricados de aços inoxidáveis austeníticos, ligas 9% de Ni ou ligas Invar à base de Ni.

Estes aços são chamados de aços criogênicos, pois apresentam alta resistência mecânica e boa tenacidade em temperaturas próximas ao do Nitrogênio líquido. Nas aplicações em temperaturas criogênicas, os metais com estrutura FCC são amplamente utilizados por apresentarem boas propriedades mecânicas à baixa temperatura, enquanto os metais com estrutura CCC mostram uma transição dúctil frágil (MARQUARDT, 2002).

As Ligas FeMnC com elevados teores de Manganês (20-30%p) representam um desenvolvimento muito recente de aços austeníticos, que, através dos seus mecanismos diferenciados de deformação que variam entre a transformação induzida por deformação ou maclação mecânica. Estes aços podem ser considerados estratégicos para a sustentabilidade da economia brasileira, já que o Brasil é um dos maiores produtores do seu principal elemento de liga, o Manganês (DNPM, 2015).

Como estes aços ainda estão no início de sua comercialização, a pesquisa sobre as propriedades e o processamento de aços alto Mn, com efeito, TWIP (*Twinning Induced Plasticity*) deformação plástica induzida por maclas e TRIP (*Transformation Induced Plasticity*) transformação induzido por transformação de fase. Assim um estudo em escala laboratorial seguindo as rotas tradicionais de fabricação dos aços austeníticos (fundição seguida de conformação mecânica a quente a temperaturas acima de 1000°C), da mesma forma como tem sido praticado por diversos grupos de pesquisa estrangeiros (MI *et al.*, 2009). Atualmente muitos esforços estão direcionados para substituir as ligas à base de Ni, de elevado custo, pelos aços alto Mn cuja resistência mecânica, ductilidade e dureza são similares e com um custo menor de fabricação.

A energia de Falha de empilhamento EFE aumenta com o aumento do conteúdo de Mn, e o efeito TWIP está bem ativado na faixa EFE entre (18-60 mJ / m²), ocorrendo assim à formação de maclas mecânicas e para valores de (EFE<18 mJ / m²) ocorre a transformação martensítica na microestrutura do material, (JUNG, 2014).

À medida que a formação de maclas mecânicas evolui ocorre a criação de uma nova orientação de cristais e as maclas reduzem o caminho médio efetivo das discordâncias

no material, conhecido como efeito Hall-Petch dinâmico. Esse efeito aumenta a tensão de escoamento e o limite de resistência mecânica do material (ASGARI, 1997).

Assim, os aços alto Mn apresentam alta resistência à tração e boa ductilidade simultaneamente (BOUAZIZ, 2011), (KIM, 2013). Nos estudos realizados para aços altos Mn tem sido dada especial atenção às propriedades mecânicas, porém menos atenção tem sido dada a resistência à corrosão desses aços. Neste trabalho amostras do aço alto Manganês serão ensaiadas para determinar a resistência a corrosão da composição em estudo em solução de NaCl. A escolha dessa solução ocorreu pelo fato de a maioria dos tanques de armazenamentos de gases se localizarem próximo a regiões marinhas portuárias. O presente estudo traz justamente isso, um estudo sobre características e propriedades do aço com alto teor de Manganês produzido pelo processo de fundição centrífuga com posterior tratamento termomecânico visando encontrar qualidades similares às da liga Fe9Ni.

2 OBJETIVOS

2.1 Objetivo Geral

Avaliar a microestrutura, propriedades mecânicas e resistência à corrosão do aço com alto teor de Manganês, comparando seu desempenho com a liga Fe9Ni normalmente utilizada em aplicações de armazenamento e transporte de gases a temperaturas criogênicas.

2.2 Objetivos Específicos

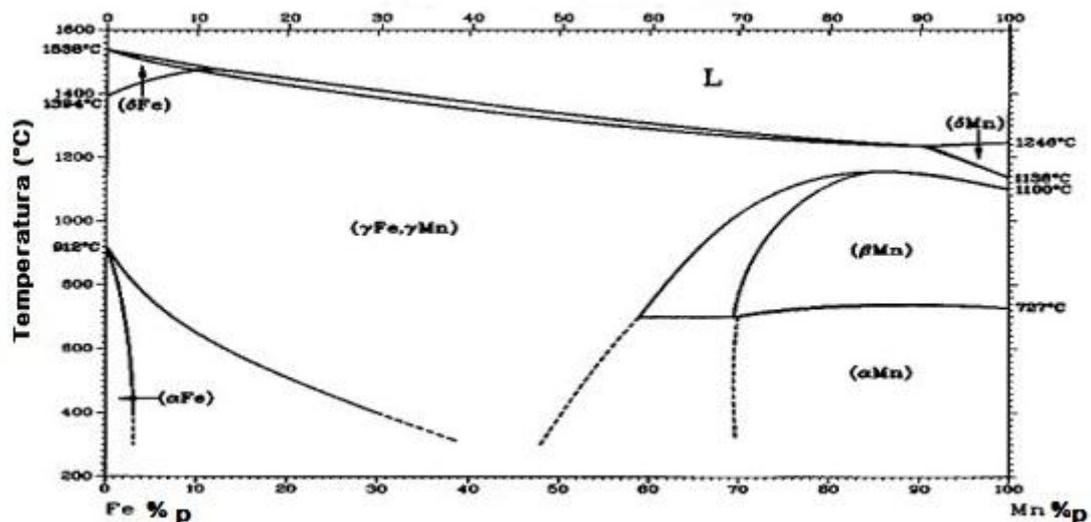
- Fazer um estudo termodinâmico usando *software* comercial *Thermo-Calc*® das fases que ocorrem na liga Fe27Mn1Si.
- Estudar os efeitos dos tratamentos termomecânicos realizados na liga Fe27Mn1Si.
- Fazer um estudo das fases precipitadas com os tratamentos termomecânicos e comparar com os dados levantados no estudo termodinâmico.
- Caracterizar a microestrutura do aço com alto teor de Manganês obtido como recebido e com posterior tratamento termomecânico.
- Fazer um estudo da transformação martensítica para a liga Fe27Mn1Si em diferentes resfriamentos após tratamento térmico de solubilização.
- Fazer um estudo das propriedades mecânicas da liga Fe27Mn1Si.
- Comparar as propriedades mecânicas em temperaturas criogênicas com as do aço Fe9Ni.
- Fazer um estudo da resistência à corrosão da liga Fe27Mn1Si com posterior tratamento termomecânico, em solução de 0,001M de NaCl, através das técnicas de polarização de circuito aberto e curvas de polarização anódica e catódica.

3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1 Diagramas de Fases do sistema Fe-Mn e Fe-Mn-C

Os aços alto Mn são ligas de Fe com teores de Mn superiores a 12% em peso. Isso faz com que o diagrama de fases de equilíbrio FeMn seja um excelente ponto de partida para entender o seu comportamento. A Figura 1 apresenta o diagrama de fases para o sistema FeMn em equilíbrio.

Figura 1 — Fe-Mn diagrama de fases em equilíbrio.



Fonte: OKAMOTO (1992).

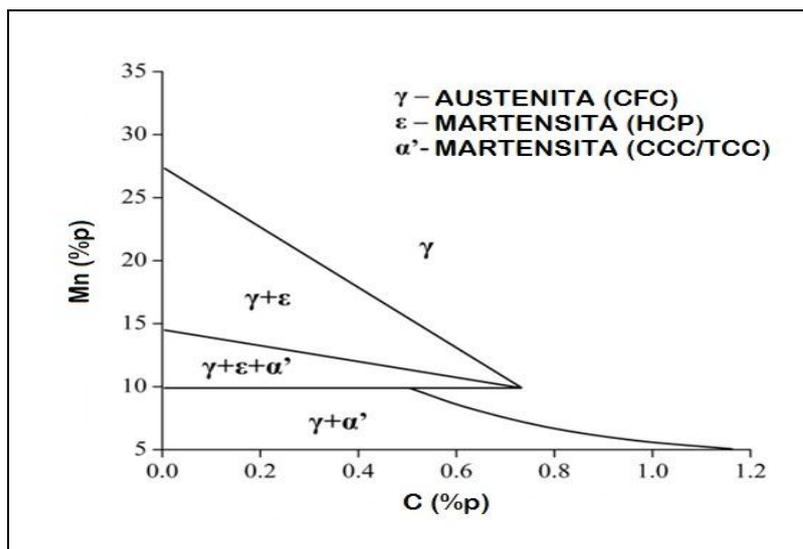
Como pode ser observado na Figura 1, o aumento do teor de Mn expande significativamente o campo da fase Austenita (γ -CFC). Em altas temperaturas a Ferrita (α -CCC) tem sua formação suprimida por uma adição de cerca de (12-13%) em peso de Mn, indicando que as ligas, com esta quantidade de Manganês ou mais, exibirão uma solidificação completamente austenítica em altas temperaturas (SUTTON, 2013).

Outra característica de interesse no sistema Fe-Mn é que, a região de duas fases de separação líquido (L) e Austenita (γ -CFC) é bastante estreita, o que sugere que Mn não segregará muito durante a solidificação. Além de Mn, o C é muitas vezes usado para estabilizar a Austenita (γ -CFC) e fornecer reforço intersticial em aços Manganês.

Uma característica interessante no sistema Fe-Mn-C é que existem na verdade dois produtos martensíticos que podem formar como resultado das condições de

arrefecimento a partir de um estado austenítico totalmente fora do equilíbrio. Estes produtos são conhecidos como fases metastáveis Martensita- α' , que é cúbica de corpo centrado (CCC) ou tetragonal de corpo centrado (TCC) com base no teor de C, e Martensita- ε , que é hexagonal compacta (HC). Schumann criou um diagrama de fase metaestável para o sistema Fe-Mn-C, utilizando amostras que foram totalmente austenitizadas e temperadas à temperatura ambiente após aquecimento a 950°C (SCHUMANN, 1972). A Figura 2 apresenta o diagrama de fase metaestável que contém ambas as fases Martensíticas (α' e ε) e Austenita (γ -CFC). A Figura 2 apresenta também os teores aproximados de início de ambas Martensitas (α' e ε) no sistema Fe-Mn-C, tal como indicado por Schumann. (Note que este não é um diagrama de fases em equilíbrio).

Figura 2 — Diagrama de fases metaestável do sistema Fe-Mn-C, para ligas resfriadas até à temperatura ambiente, após aquecimento a 950°C.



Fonte: SCHUMANN (1972).

Uma vez que ambos os elementos Carbono e o Manganês são os estabilizadores da austenita, a microestrutura da liga de Fe-Mn-C varia de (Martensita- α' + Austenita- γ) para Austenita proporcionalmente com o aumento dos teores de Carbono e de Manganês.

3.2 Tratamento Térmico

O meio mais seguro, mais utilizado para controlar a estrutura desses materiais é o tratamento térmico, o que significa que, uma vez fixada à composição química do material, o

seu tratamento térmico pode determinar, em definitivo, a estrutura desejada e em consequência as propriedades finais (CHIAVERINI, 2008).

O tratamento térmico de solubilização visa garantir a manutenção da estrutura austenítica à temperatura ambiente. Consiste em aquecer o aço a uma temperatura suficientemente elevada para remover as modificações estruturais resultantes dos processos de fabricação, dissolver os carbonetos presentes, e após o tempo necessário à temperatura, resfriar rapidamente (CHIAVERINI, 2008).

O resfriamento deve ser rápido para evitar a precipitação de carbonetos. O tempo à temperatura depende das dimensões das peças e deve ser o mínimo necessário. O resfriamento é em água ou ao ar em peças de muito pequena espessura (CHIAVERINI, 2008).

O tratamento térmico irá dissolver ou solubilizar componentes indesejados presentes no aço. Outra definição é que a solubilização consiste em austenitização do aço seguida de resfriamento rápido em água agitada. O aquecimento é lento até (700°C - 1110°C) e a manutenção é de uma hora por polegada de espessura, seguida de rápido resfriamento (CHIPMANN, 1964). Nos aços austeníticos tratamentos de solubilização têm os seguintes objetivos (CHIAVERINI, 2008):

- remover tensões devidas aos tratamentos mecânicos a frio ou a quente;
- diminuir a dureza para melhorar a usinabilidade do aço;
- melhorar propriedades mecânicas, tais como ductilidade e tenacidade;
- facilitar o trabalho a frio;
- modificar as características elétricas e magnéticas;
- ajustar o tamanho de grão;
- ajustar a textura cristalográfica;
- produzir uma microestrutura definida.

É extremamente importante o controle da temperatura de solubilização, pois com o aumento da temperatura e do tempo excessivo de solubilização também ocorre um aumento progressivo do tamanho de grão e isto pode comprometer a qualidade do aço.

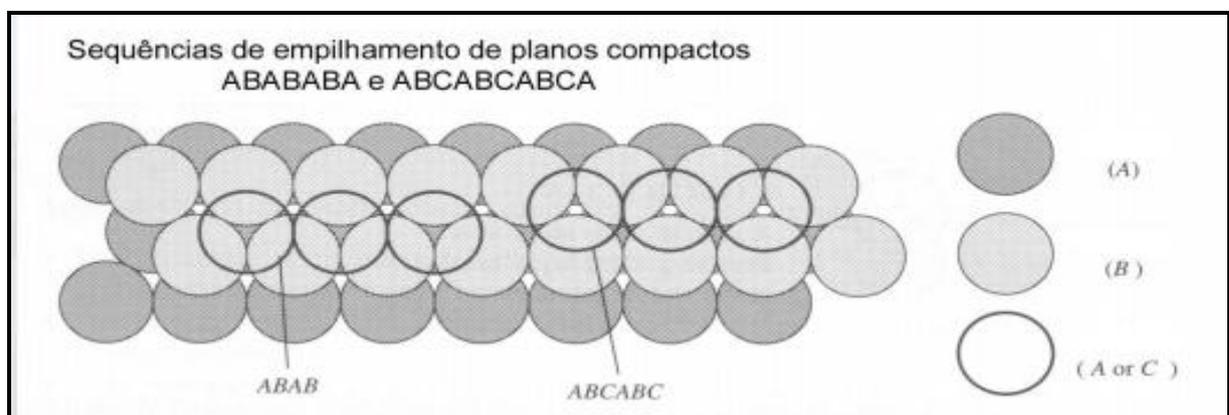
3.3 Energia de Falha de Empilhamento (EFE)

Entre os defeitos superficiais dos materiais pode-se citar como o principal destes, o contorno de grão, que separa duas regiões de orientações cristalográficas diferentes no material. Os contornos de grão são criados durante a solidificação do material ou durante

processos de deformação e recristalização. O contorno de grão é uma região de alta energia, devido à sua alta densidade de defeitos cristalinos. Os contornos de grão são regiões repletas de defeitos cristalinos, tais como lacunas e discordâncias. Eles constituem obstáculos ao deslizamento de discordâncias responsável pela deformação plástica e à propagação de trincas. Dessa forma, quanto mais contornos de grão, mais resistente à deformação e mais tenaz fica o material metálico. Por isso, o refino de grãos constitui um eficiente mecanismo de aumento da resistência e da tenacidade. A movimentação dos átomos (difusão) pelos contornos de grão é também mais rápida, devido à alta densidade de lacunas (CALLISTER, 2008). As falhas de empilhamento são um tipo de defeito cristalino bastante comum nos materiais cúbicos de faces centradas (CFC). Elas ocorrem quando, em uma pequena região do material, há uma falha na sequência de empilhamento dos planos compactos.

Nos cristais CFC esta sequência é do tipo ABCABCABC. Nos cristais hexagonais compactos (HC) ela é ABABAB. Uma sequência ABCABABCABC, em uma região do cristal CFC, caracteriza uma falha de empilhamento, que vem a ser uma pequena região HC dentro do cristal CFC (HULL, 1984). Como mostra a Figura 3.

Figura 3 — Desenho esquemático do empilhamento de planos (CFC—HC).

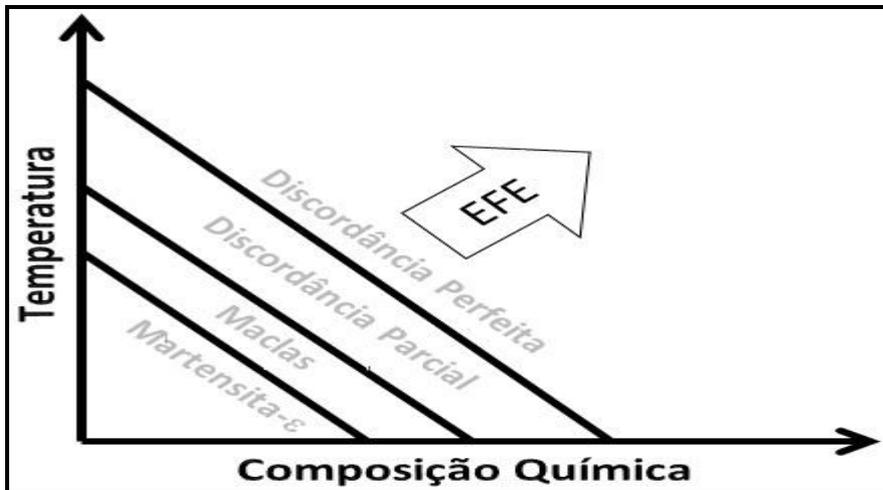


Fonte: D'OLIVEIRA (2009).

Um metal CFC terá mais ou menos falhas de empilhamento de acordo com a sua energia de falha de empilhamento (EFE), um parâmetro sensível à composição química, que se mede no microscópio eletrônico de transmissão ou por cálculos termodinâmicos.

A composição química e a temperatura são os principais fatores no controle de EFE, conseqüentemente, determinando o principal mecanismo de deformação, como mostrado na Figura 4 (VERCAMMEN, 2004).

Figura 4 — Representação esquemática da influência do EFE (temperatura e composição) sobre as características na deformação da austenita.



Fonte: Adaptado de VERCAMMEN (2004).

Se o valor da EFE for muito baixa ($\leq 18 \text{ mJ} / \text{m}^2$), a formação de Martensita- ϵ é favorecida (KRÜGER, 2003). Já para EFE da ordem entre ($12\text{-}35 \text{ mJ} / \text{m}^2$) suprime a transformação da fase martensítica e favorece a formação de macla mecânica até valores $\leq 60 \text{ mJ} / \text{m}^2$ de EFE (FROMMEYER, 2003).

É interessante notar que a macla de deformação e a deformação induzida pela transformação martensítica são microestruturalmente similares, ou seja, ambas envolvem um cisalhamento sem difusão de uma região em forma de placa restrita no cristal. Ambos os deslizamentos e as maclas são mecanismos de cisalhamento macroscópicos similares e ambos ocorrem em um plano distinto e precisam de uma força de deformação para ser ativada.

No entanto, a maclação é um processo de cisalhamento que produz uma reorientação significativa da rede por deformação. Já a Martensita- ϵ pode ser formada por cisalhamento devido a tensões térmicas (HAMADA *et al.*, 2007). Para o sistema FeMn existe um modelo de cálculo termodinâmico para o sistema Fe-Mn da EFE (Energia de Falha de Empilhamento) proposto por (ALLAIN *et al.*, 2004).

3.4 Utilização do Mn e Si no aço

O manganês (Mn) é considerado, depois do carbono, como o elemento de liga de adição mais importante para o aço ter melhor resposta ao tratamento térmico. Além de sua função na desoxidação do aço e modificação dos sulfetos presentes, o manganês é um

elemento de liga com maiores funções no aço, além de possuir interações complexas com o carbono.

Na Tabela 1 estão relacionados alguns efeitos da utilização do Mn no aço.

Tabela 1 — Efeitos do Mn em aço Carbono.

✓ O Mn contribui para resistência e dureza, mas em um grau menor ao do carbono.
✓ O aumento depende da quantidade de carbono, tendo o Mn maior efeito sobre os aços com menor teor de carbono.
✓ Altos teores de Mn diminuem a soldabilidade.
✓ O Mn aumenta a taxa de penetração do carbono durante a cementação.
✓ Diminui a temperatura na qual a Austenita começa a se decompor, controla a formação de inclusões.
✓ Aumenta a região austenítica metaestável e atrasa o início de qualquer reação de decomposição da Austenita.
✓ Em geral, diminui a temperatura de transição dúctil-frágil (devido à ação do refinamento do grão).
✓ Melhora a usinagem dos aços e aumenta a estabilidade da Austenita.
✓ Aumenta a resistência de aços como os maraging pela produção de uma estrutura austenítica.
✓ Menor tendência à segregação dentro de lingotes.
✓ Em média, para cada 1% de manganês, a resistência à tração aumenta 100 Mpa.

Fonte: CALLISTER (2008); CHIAVERIN (2008); COSTA e SILVA (2011).

O Manganês é benéfico ainda para a qualidade superficial em várias faixas de carbono. O elemento Manganês é caracterizado por dificultar a decomposição da Cementita (Fe_3C), mas seu principal papel nos aços fundidos é neutralizar a ação do Enxofre, formando com este o MnS . O Manganês também favorece a formação de carbonetos, pois possui potencial grafitizante negativo, ao contrario do Carbono, Silício, Fósforo que possuem potencial grafitizante positivo (COLPAERT, 2008). A influência principal de Mn em aços TWIP/TRIP é controlar a EFE (Energia de Falha de Empilhamento) de acordo com alguns dados experimentais de dois trabalhos que investigaram o efeito do Mn no sistema Fe-Mn-C (LEE, 2000). Os trabalhos revelaram que com um aumento do conteúdo de Mn, a EFE

diminui para um valor mínimo e depois aumenta novamente. Com aumento do conteúdo de Mn, o modo de deformação muda do TRIP (deformação plástica induzida por transformação de fase) para TWIP (deformação plástica induzida por maclas), devido ao aumento da EFE (MENDONÇA, 2014).

Já o Silício, alguns autores relatam que diminui a quantidade de Austenita- γ e sustenta a transformação ($\gamma \rightarrow \epsilon$) durante o resfriamento e a deformação (MENDONÇA, 2014). Outros autores afirmam que a adição de 2%p de Si a um aço Fe-27Mn reduziu a EFE (Energia de Falha de Empilhamento) da Austenita, resultando em um aumento no número de falhas de empilhamento, que são sítios de nucleação para a Martensita- ϵ . Além disso, a adição de Si fortalece a Austenita, devido à solução sólida de endurecimento de 50 MPa / 1%p de Si (DUMAY, 2006).

3.5 Mecanismos TWIP e TRIP

Aços com mecanismos TWIP (deformação plástica induzida por maclas) são ligas que deformam segundo o mecanismo de maclação mecânica, em que a estrutura cristalina do aço é mantida, mas a região maclada é reorientada durante a deformação plástica. Ao contrário dos aços convencionais que se deformam plasticamente pelo escorregamento das discordâncias e os aços TRIP (deformação plástica induzida por transformação de fase) que se deformam pela transformação martensítica, ou seja, transformação da Austenita retida em Martensita- ϵ , nos aços TWIP solicitações mecânicas intensas que geram deformação plástica são relaxadas através de mecanismos de maclação mecânica. Os aços TWIP apresentam elevada resistência à tração, da ordem de 800 MPa, acompanhada de alta ductilidade, com alongamentos na faixa de 50%., (FROMMEYER, 2003), (BOUAZIZ, 2011).

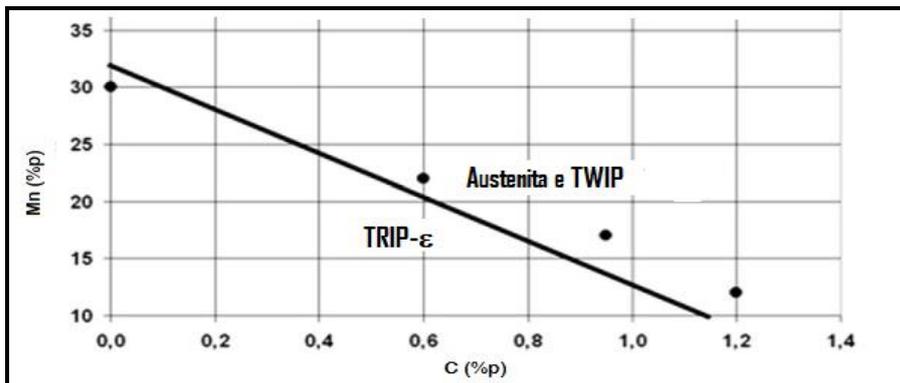
O aço TWIP possui estrutura austenítica (cúbica de face centrada e não ferromagnética) que é mantida durante todo o processo de deformação plástica. A elevada ductilidade é consequência da formação de maclas mecânicas no interior dos grãos, as quais, de forma análoga aos contornos de grãos, impedem o movimento de discordâncias. Além disso, a fase Austenita não sofre clivagem, como ocorre com a fase Ferrita (cúbico de corpo centrado e ferromagnética).

A maclação refina o tamanho de grão austenítico, resultando em elevado alongamento total, resistência à tração e capacidade de absorção de energia. Uma das vantagens dos aços TWIP é que mantêm a estrutura austenítica e suas propriedades atrativas

mesmo em temperaturas criogênicas (-196°C) e submetidos a elevadas taxas de deformação em solicitações de impacto (QIN, 2008), (FROMMEYER, 2003), (BOUAZIZ, 2011).

Nos aços TRIP ocorre à formação da fase metaestável Martensita- ϵ , que é menos prejudicial que a Martensita- α' , mas também reduz a ductilidade e aumenta a dureza superficial do material. Uma baixa EFE é uma condição necessária para a ativação da macla mecânica, mas obviamente não é suficiente por conta própria. Por exemplo, os autores (BOUAZIZ *et al.*, 2011) relataram que apenas Fe-30Mn deforma-se por deslizamento de discordâncias enquanto as Fe-22Mn-0,6C, Fe-17Mn-0,9C, Fe-12Mn-1,2C deformam-se tanto no deslizamento de discordâncias quanto por maclação mecânica. O conteúdo de carbono parece ser um parâmetro chave que desencadeia maclas e possivelmente todos os outros mecanismos de deformação, como se pode ver na Figura 5.

Figura 5 — Efeitos Mn e C nos mecanismos TWIP e TRIP em quatro ligas alto Mn baseados no diagrama de Schumann.



Fonte: Adaptado de BOUAZIZ *et al.*, (2011).

O papel de Mn nas propriedades de tração foi investigado por (BOUAZIZ *et al.* 2009) que demonstram, usando técnicas de análise estatística, que a contribuição direta ao endurecimento é insignificante, interferindo diretamente nos mecanismos TRIP ou TWIP.

3.6 Martensita

A Martensita é uma fase metaestável que, nos aços é composta por ferro que pode está supersaturada com carbono e que é o produto de uma transformação adifusional ou sem difusão (atérmica) da Austenita. Pode acontecer tanto por resfriamento brusco, quanto por deformação.

Esta transformação de fase tem seguintes características principais (RIOS, 2007):

- Ocorre quase sem mudança de composição química;
- Ocorre com mudança de estrutura cristalina;
- Ocorre sem difusão;
- A velocidade de transformação é altíssima: 106 mm/s;
- Formação de grande quantidade de defeitos cristalinos durante a transformação;
- Existem relações de orientação entre a matriz e a fase formada;
- Ocorre tanto em ligas ferrosas como em não ferrosas e também em não metais.

A possibilidade de formação de Martensita induzida por deformação a partir da estrutura CFC está ligada com a diminuição da energia de falha de empilhamento. Dependendo da composição química e da temperatura de deformação, os aços austeníticos estão sujeitos à transformação martensítica quando deformados. Dois tipos de Martensita podem ocorrer nos aços austeníticos. A formação de Martensita- ϵ , cuja estrutura cristalina é hexagonal compacta (HC), e de Martensita- α' , de estrutura cúbica de corpo centrada ou tetragonal de corpo centrado (CCC/TCC) (TALONEN, 2005).

A Martensita- ϵ é encontrada, inicialmente, no ferro puro em baixas temperaturas e sob alta pressão. A Austenita- γ é uma estrutura cúbica de face centrada e é determinada por uma sequência de átomos empilhados de maneira ABCABC, porém, quando este empilhamento possui uma descontinuidade na sua ordem, como do tipo AB/ABC, obtém-se, localmente, a estrutura HC, essa estrutura é da fase metaestável Martensita- ϵ (TALONEN, 2005). Para altas deformações, a Martensita- ϵ pode sofrer novo cisalhamento, dando origem a uma estrutura cúbica de corpo centrada CCC, a Martensita- α' (SALES, 2006, *apud* CHOI, 1997). As Martensitas presentes em um determinado material alteram expressivamente as propriedades e, portanto, as aplicações dos aços são fortemente dependentes da quantidade formada de Martensita (RIOS, 2007). A quantidade, a distribuição e a morfologia das Martensitas (ϵ e α') também alteram a conformabilidade dos aços austeníticos (MARTINS, 1998). Spencer *et al.* (2004) confirmaram a sequência de transformação obtida por Mangonon e Thomas (1970) como sendo: $\text{CFC}^\gamma \Rightarrow \text{HCP}^\epsilon \Rightarrow \text{CCC}^\alpha$. No entanto, a presença da fase intermediária HCP é fortemente dependente da composição e do modo de deformação. A quantidade de Martensita- ϵ aumenta com o aumento do grau de deformação, com a diminuição de temperatura de deformação e com o aumento da taxa de deformação.

A fase Martensita- ϵ também se forma em baixas temperaturas na ausência de deformação plástica, enquanto que para a formação da Martensita- α' uma deformação plástica mais severa é necessária. Conforme mostrado por (SALES, 2006, *apud* CINA, 1958), (SALES, 2006, *apud* CINA, 1954) a quantidade de Martensita- ϵ aumenta com a deformação, atinge um máximo e, em deformações maiores, diminui, enquanto que a quantidade de Martensita- α' aumenta progressivamente. Esta observação levou-o a concluir que a Martensita- α' nucleia a partir da fase ϵ , ou seja, a Martensita- α' é termodinamicamente mais estável do que a fase Martensita- ϵ sendo a sequência de transformação $\gamma \rightarrow \epsilon \rightarrow \alpha'$. A morfologia mais corriqueira é a de placas finas. Nos aços com baixos teores de carbono, a Martensita adota a forma de "ripas" (RIOS, 2007).

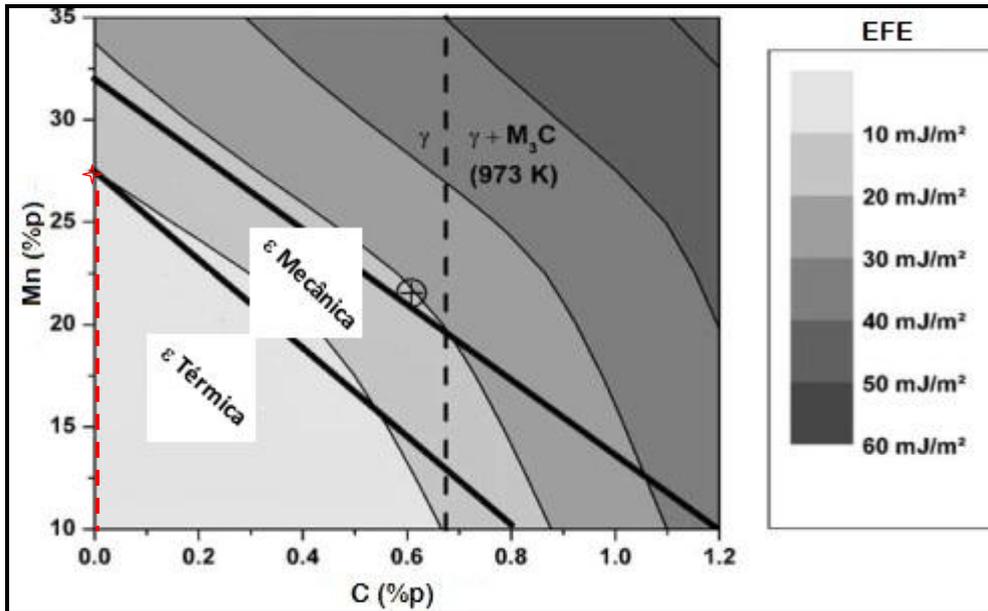
A Martensita em forma de placas difere da Martensita em ripas não só morfologicamente, mas também quanto à subestrutura. As placas possuem uma subestrutura de maclas finas paralelas, enquanto a Martensita em ripas possui uma subestrutura caracterizada por uma alta densidade de discordâncias (TALONEN, 2005).

A energia de falha de empilhamento (EFE) tem forte influência na natureza, densidade e distribuição dos defeitos cristalinos gerados na deformação plástica (ROSEN, 1993). Uma EFE mais alta produz uma distribuição celular das discordâncias com menos Martensita induzida por deformação. Para aços com EFE baixa, as discordâncias têm uma distribuição planar com grande quantidade de Martensita induzida por deformação (REED, 1983).

Allain *et al.* (2007) mostraram a classificação da Martensita- ϵ para o sistema FeMnC (Figura 4), utilizando as linhas de iso-EFE calculadas no mapa carbono/manganês (% em peso) a 300K. As linhas retas foram propostas por Schumann (1972) para descrever os regimes de transformações martensíticas mecânicas e térmicas.

A linha tracejada na cor preta indica a borda entre Austenita(γ) e $\gamma + M_3C$ (M = Fe ou Mn) em 973K (G.V. RAYNOR, 1988), para uma liga Fe-22Mn-0.6C pode ser observada na Figura 6. A linha tracejada na cor vermelha indica a composição da liga Fe27Mn1Si estudada no presente trabalho.

Figura 6 — Transformação Martensítica com variação de Mn e C a 973K.



Fonte: Adaptado de ALLAIN, (2007).

A transformação da Martensita pode ser caracterizada por duas temperaturas diferentes:

- Temperatura M_s , correspondente ao aparecimento da Martensita térmica;
- Temperatura M_d , quando a formação da Martensita é induzida por deformação plástica (LACOMBE, 1993).

De uma maneira geral, a transformação martensítica é uma transformação de fase adifusional, na qual os átomos se movem cooperativamente por um mecanismo de cisalhamento (SALES, 2006, *apud* OTSUKA, 1998).

Ao contrário dos processos controlados por difusão, em que a fração transformada aumenta com o tempo e a velocidade da reação aumenta com a temperatura, a transformação martensítica pode ocorrer em baixas temperaturas e muito rapidamente. Outra característica desta transformação é que ela é atérmica, ou seja, se o resfriamento é interrompido e a temperatura mantida constante, a formação de Martensita cessa quase que instantaneamente. Durante o resfriamento, a Martensita começa a se formar em uma temperatura designada M_s e a transformação se completa apenas quando uma temperatura $M_f < M_s$ é atingida (SALES, 2006, *apud* OTSUKA, 1998).

A temperatura de início da formação da Martensita (M_s) gradualmente diminui com o aumento do conteúdo de Mn e elementos de liga (DAFÉ *et al.*, 2013). A Equação (1), derivada da análise de regressão múltipla mostrada por (YANG *et al.*, 2012), fornece valor de

Ms para o aço utilizado por (DAFÉ *et al.*, 2013) como ($M_{\epsilon s} = 174 \text{ }^\circ\text{C}$). Coincidentemente, o mesmo valor de ($M_{\epsilon s}$) foi relatado por (DAFÉ *et al.* 2013, *apud* TSUZAK, 1991), para o aço 16Mn-0,006C. A Martensita (ϵ) é transformada da Austenita antes da Martensita (α').

$$\begin{aligned}
 M_{\epsilon s} \text{ (K)} = & 576 - 489(\%C) - 9.1(\%Mn) - 17.6(\%Ni) - \\
 & 9.2(\%Cr) + 21.3(\%Al) + 4.1(\%Si) - 19.4(\%Mo) - \\
 & 1(\%Co) - 41.3(\%Cu) - 50(\%Nb) - 86(\%Ti) \\
 & -4(\%V) - 13(\%W)
 \end{aligned} \tag{1}$$

A temperatura $M_d > M_s$ é normalmente definida como a temperatura mais alta na qual a aplicação de tensão na Austenita induz a formação de Martensita (SALES, 2006, *apud* SHEWMON, 1969). M_d é a maior temperatura em que se pode transformar Austenita em Martensita com auxílio da aplicação de tensão. Nos aços austeníticos metaestáveis, a estabilidade da Austenita em relação à transformação martensítica induzida por deformação é tanto maior quanto menor for o valor de M_d (maior temperatura em que se pode transformar Austenita em Martensita com o auxílio da aplicação de tensão). Portanto, conhecer o efeito da composição química na temperatura M_d é importante. Esta temperatura é difícil de ser determinada e a estabilidade da Austenita em relação à transformação martensítica induzida por deformação é geralmente medida através do parâmetro M_d . Este parâmetro é relacionado à composição química do aço, (% em peso dos elementos) de acordo com a expressão (2) onde TG é o tamanho de grão ASTM (SALES, 2006, *apud* NOHARA, 1977).

$$\begin{aligned}
 M_d \text{ (}^\circ\text{C)} = & 551 - 462(\%C + \%N) - 9,2(\%Si) - 8,1(\%Mn) - 13,7(\%Cr) \\
 & - 29(\%Ni + \%Cu) - 18,5(\%Mo) - 68,9(\%Nb) - 1,42(TG - 8)
 \end{aligned} \tag{2}$$

3.7 Electron backscatter diffraction (EBSD)

A difração de elétrons retroespalhados (EBSD) é uma técnica de caracterização cristalográfica microestrutural para estudar qualquer material cristalino ou policristalino. A técnica envolve a compreensão da estrutura, orientação de cristal e fase de materiais no microscópio eletrônico de varredura (MEV).

Está técnica vem sendo utilizada atualmente para explorar microestruturas, revelando textura, defeitos, morfologia de grãos e deformação. Pode ser combinado com técnicas complementares dentro do (MEV) para a discriminação de fase. Tradicionalmente, esses tipos de estudos foram realizados com difração de raios-X (DRX), difração de nêutrons

e/ou difração de elétrons em um microscópio eletrônico de transmissão (MET). Experimentalmente, o EBSD é conduzido usando um (MEV) equipado com um detector EBSD contendo pelo menos uma tela de fósforo, uma lente compacta e câmera CCD (*Charge Coupled Device*) (Dispositivo de Carga Acoplado) de baixa luminosidade (RANDLE et al.,2000). Os sistemas EBSD comercialmente disponíveis geralmente vêm com uma das duas câmeras CCD diferentes: para medidas rápidas, o chip CCD possui uma resolução nativa de 640×480 *pixels*. Para medidas mais lentas e mais sensíveis, a resolução do chip CCD pode atingir 1600×1200 *pixels*. A maior vantagem dos detectores de alta resolução é a sua maior sensibilidade e, portanto, a informação dentro de cada padrão de difração pode ser analisada com mais detalhes (RANDLE et al.,2000).

Para medidas de textura e orientação, os padrões de difração são agrupados para reduzir o tamanho e reduzir os tempos computacionais. Os modernos sistemas EBSD baseados em CCD podem indexar padrões em até 1800 padrões/segundo. Isso permite que mapas gerais muito rápidos e ricos sejam gerados. Recentemente, detectores CMOS (Complementary Metal Oxide Semiconductor) (Óxido Metálico Semicondutor Complementar) também foram usados no projeto de sistemas EBSD. Os novos sistemas baseados em CMOS permitem a indexação de padrões mais rápido do que os predecessores baseados em CCD. Os detectores modernos EBSD baseados em CMOS são capazes de indexar padrões até 3000 padrões/segundo. Para uma medição por EBSD, uma amostra cristalina plana/polida é colocada na câmara (MEV) em um ângulo altamente inclinado ($\cong 70^\circ$ da horizontal) em direção à câmera de difração, para aumentar o contraste no padrão de difração de elétrons retroespalhados resultantes. A tela de fósforo está localizada dentro da câmara de amostra do (MEV) em um ângulo de aproximadamente 90° para a peça polida e é acoplada a uma lente compacta que focaliza a imagem da tela de fósforo para a câmera CCD (RANDLE et al.,2000).

Dentro do (MEV), o feixe de elétrons é focado na superfície de uma amostra cristalina. Os elétrons entram na amostra e alguns podem retroespalhar. Os elétrons de escape podem sair perto do ângulo de Bragg e difratar para formar bandas de Kikuchi que correspondem a cada um dos planos de cristal difratado. Se a geometria do sistema estiver bem descrita, é possível relacionar as bandas presentes no padrão de difração com a fase cristalina subjacente e a orientação do material dentro do volume de interação do elétron. Cada banda pode ser indexada individualmente pelos índices de Miller do plano de difração que o formou (RANDLE et al.,2000).

Na maioria dos materiais, apenas três bandas/planos que interceptam são necessárias para descrever uma solução única para a orientação do cristal (com base em seus ângulos interplanares) e a maioria dos sistemas comerciais usa tabelas de busca com bases de dados de cristal internacionais para realizar a indexação. Esta orientação de cristal relaciona a orientação de cada ponto amostrado com uma orientação de cristal de referência (RANDLE et al.,2009).

Embora esta descrição "geométrica" relacionada à solução cinemática (usando a condição de Bragg) seja muito poderosa e útil para análise de orientação e textura, ela apenas descreve a geometria da rede cristalina e ignora muitos processos físicos envolvidos no material difratado. Para descrever adequadamente características mais finas dentro do padrão de espalhamento de feixe de elétrons (EBSP), é preciso usar um modelo dinâmico de vários feixes (RANDLE et al.,2009).

O EBSD pode ser usado para encontrar a orientação de cristal do material localizado dentro do volume de interação do feixe de elétron incidente. Assim, ao escanear o feixe de elétrons de uma forma prescrita (tipicamente em uma grade quadrada ou hexagonal, corrigindo o encurvamento da imagem devido à inclinação da amostra) resulta em muitos mapas microestruturais. Estes mapas podem descrever espacialmente a orientação dos grãos cristalinos do material que está sendo investigado. Pode-se usar esta técnica também para examinar a microtextura, morfologia e fases presentes na amostra. Alguns desses mapas descrevem a orientação do grão, a fronteira dos grãos e a angulação dos grãos. Várias ferramentas estatísticas podem ser usadas para medir a (“*misorientation*”) desorientação média de maclas, tamanho de grão e textura cristalográfica. A partir deste conjunto de dados, vários mapas e gráficos podem ser gerados (RANDLE et al.,2009).

3.8 Difração de Raios-X

A difração por raios-X é uma técnica não destrutiva, utilizável para estudar a estrutura interna de materiais cristalinos, pois possui uma radiação com comprimento de onda da ordem do tamanho do espaçamento entre os átomos em uma estrutura cristalina. A lei de Bragg, Equação (3), descreve o fenômeno da difração de raios-X, relacionando o comprimento da onda incidente (λ), à distância interplanar de átomos (d) e o ângulo de desvio do feixe incidente (θ), levando em consideração a ordem de reflexão (n) (CULLITY, 1956).

$$n \cdot \lambda = 2 \cdot d \cdot \text{Sen} \theta$$

(3)

3.8.1 Análise de Identificação e Quantificação de fases

A análise quantitativa por difração de raios-X é baseada no fato de que a intensidade do padrão de difração de uma fase em uma determinada mistura depende da concentração desta fase nessa mistura. Entretanto, a relação entre a intensidade e a concentração não é geralmente linear, pois a intensidade integrada depende do coeficiente de absorção da mistura ou amostra. Para encontrar uma relação entre a intensidade integrada e a concentração, é necessário partir da expressão da intensidade integrada (I), de uma reflexão de um material policristalino ensaiado com um difratômetro que é dada pela equação (CULLITY, 1956):

$$I = \left(\frac{I_o e^4}{m^2 c^4} \right) \left(\frac{\lambda^3 \cdot A}{32 \pi r} \right) \frac{1}{v^2} \left(|F|^2 p \left(\frac{1 + \text{Cos}^2 2\theta}{\text{Sen}^2 \theta \text{Cos} \theta} \right) \right) \left(\frac{e^{-2M}}{2\mu} \right) \quad (4)$$

Onde I é a intensidade integrada por unidade de comprimento da linha de difração, I_o é a intensidade do feixe incidente, (e) e (m) são a carga e a massa do elétron respectivamente, (c) é a velocidade da luz, (λ) o comprimento da onda da radiação incidente, (r) é o raio do círculo do difratômetro, (A) é a área de secção transversal do feixe incidente, (v) volume da célula unitária e (θ) o ângulo de Bragg. O termo $(1 + \text{Cos}^2 2\theta / \text{Sen}^2 \theta \text{Cos} \theta)$ é o fator de polarização de Lorentz e $(1 / 2\mu)$ é o fator de absorção que depende essencialmente do dispositivo utilizado no ensaio. Os termos correspondentes ao fator de estrutura (F), fator de multiplicidade (p), fator de temperatura (e^{-2M}) também estão presente nos cálculos. Todos esses fatores podem ser encontrados com maiores detalhes em (CULLITY, 1956). Cullity descreve o método de comparação direta assumindo que duas fases Martensita (M) e Austenita (γ) estão presentes em uma mistura, onde o problema é a determinação da composição da mistura, quando as duas fases possuem a mesma composição química, mas diferente estrutura cristalográfica. A partir da equação (4) pode-se escrever:

$$K = \left(\frac{I_o e^4}{m^2 c^4} \right) \left(\frac{\lambda^3 . A}{32 \pi r} \right) \quad (5)$$

$$R = \frac{1}{v^2} \left(|F|^2 P \left(\frac{1 + \text{Cos}^2 2\theta}{\text{Sen}^2 \theta \text{Cos} \theta} \right) \right) \left(\frac{e^{-2M}}{2\mu} \right) \quad (6)$$

A intensidade integrada será dada por:

$$I = \frac{K R}{2\mu} \quad (7)$$

Obviamente, o termo (K) independe do ângulo da reflexão, da estrutura e da composição das fases. A intensidade integrada para a fase austenítica (γ) será (CULLITY, 1956):

$$I_\gamma = \frac{K R_\gamma}{2\mu_m} C_\gamma \quad (8)$$

A intensidade integrada para a fase martensítica (M) será (CULLITY, 1956):

$$I_M = \frac{K R_M}{2\mu_m} C_M \quad (9)$$

Onde: (C_γ) e (C_M) são as frações volumétricas das fases austenítica e martensítica respectivamente, (K) é uma constante para ambas as equações, μ_m é coeficiente de absorção linear da mistura. Fatores (R_γ) e (R_M) são dependentes de (θ), (hkl) dentre outros fatores específicos de cada fase. Dividindo membro a membro as equações (8) e (9) obteremos (CULLITY, 1956):

$$\frac{I_{\gamma}}{I_M} = \frac{R_{\gamma} C_{\gamma}}{R_M C_M} \quad (10)$$

O valor de (C_{γ}/C_M) pode ser obtido medindo a intensidade integrada de uma reflexão de cada fase. Calculando (R_{γ}) e (R_M) , o valor de (C_{γ}) pode ser obtido da seguinte equação (CULLITY, 1956):

$$C_{\gamma} + C_M = 1 \quad (11)$$

3.9 Aços 9% Níquel (Ni)

O ferro, o aço carbono e a maioria dos aços ferríticos sofrem uma mudança de comportamento dúctil frágil através de uma faixa de temperatura que varia com a composição química, tratamento térmico e espessura do material. Isso é a natural característica da maioria dos materiais ferríticos (CCC), por isso evita-se seu uso para vasos de pressão com temperaturas abaixo de -101°C (ARCELOMITALL-USA, 2010).

Então com a necessidade de um material para trabalhar a esta temperatura, os laboratórios da *International Nickel Company* descobriram que um aço de Níquel 9% com baixo teor de carbono, quando aplicado apropriado tratamento térmico, a ductilidade é preservada a temperaturas até (-196°C) e abaixo. O aço com 9% Níquel foi reconhecido pelo código ASME para aplicações criogênicas. A porcentagem de Níquel nesta liga ajuda a diminuir a temperatura de transformação Austenita-Ferrita. Isso faz com que, utilizando um apropriado tratamento térmico, se possa ter uma microestrutura livre de Ferrita, fase indesejável por sofrer transição dúctil-frágil, o que representaria um obstáculo para seu uso para aplicações criogênicas. Estes aços normalmente têm baixo teor de carbono, o que pode gerar a formação de carbonetos nos campos de temperatura e composição onde a Ferrita é predominante. Após o resfriamento ao ar a partir do campo austenítico, o aço 9% níquel mostra uma microestrutura martensítica com uma pequena presença de Austenita retida e com teores de Bainita aumentando à medida que a velocidade de resfriamento é reduzida (DE SÁ, 2015). Esta, dentre outras ligas vem sendo amplamente utilizadas para armazenamento de GNL liquefeito.

A liga com 9%Ni apresenta boas propriedades de resistência mecânica e energia de impacto Charpy, como se pode observar nas Tabelas 2 e 3 (ARCELOMITALL-USA, 2010).

Tabela 2 — Valores de resistência à tração da liga Fe9Ni, em ($T \cong -196^{\circ}\text{C}$).

	Limite de Resistência (Mpa)	Tensão de Escoamento (Mpa)	Deformação (%)
Normalizado e temperado	690 - 825	515	20
Solubilizado e Temperado	690 - 825	585	20

Fonte: Adaptado de ARCELOMITALL-USA, (2010).

Tabela 3 — Valores de energia de impacto Charpy da liga Fe9Ni, em ($T \cong -196^{\circ}\text{C}$).

Corpo de prova	Transversal	
10x5x55	22	(J)
10x10x55	44	(J)

Fonte: Adaptado de ARCELOMITALL-USA, (2010).

3.10 Aços com Alto teor de Manganês (Mn)

Como precursor dos aços com altos teores de Manganês (Mn) existem os aços Hadfield. O original do aço austenítico manganês, contendo 1,2% C e 12% Mn, foi inventada por Sir Robert Hadfield, em 1882. Foi único na medida em que, combinava alta tenacidade e ductilidade com alta capacidade de endurecimento em trabalho, normalmente, boa resistência ao desgaste. Consequentemente, ele rapidamente ganhou uma aceitação muito útil como material de engenharia (LIMA, 2009).

O aço Hadfield manganês austenítico é ainda amplamente utilizado, com pequenas modificações na composição e tratamento térmico, principalmente nas áreas de terraplenagem, minas e pedreiras, bem como perfuração de petróleo, siderurgia, dragagem, a exploração florestal, e na fabricação de cimento e produtos de argila. Também são utilizados em equipamentos de manuseio e processamento térreo de materiais (tais como britadores,

moinhos de trituração, dragadores, escavadores e bombas para a movimentação de cascalho e rochas). Muitas variações do original aço austenítico manganês têm sido propostas, muitas vezes não aproveitadas, mas apenas algumas foram adotadas como melhorias significativas. Estes geralmente envolvem variações de Carbono e de Manganês, com ou sem outras ligas, como Cromo, Níquel, Molibdênio, Vanádio, Titânio e até Bismuto (LIMA, 2009).

O aço manganês austenítico Hadfield, apresenta baixa resistência e alta ductilidade, apresenta microestrutura que consiste de Austenita metaestável. É também extremamente importante, a habilidade de encruamento: de uma dureza inicial de 240 HB atinge aproximadamente 500 HB (51 HRC). O reticulado CFC tem 12 sistemas equivalentes de deslizamento e deformação, o qual é igualmente provável em todo sistema e rapidamente causa empilhamento de discordâncias. Como o processo é contínuo o aumento da dureza afeta o metal, produzindo aumento da resistência à abrasão. Então o melhor desempenho do aço manganês é obtido quando as condições externas de uso causam extremo encruamento da superfície do componente, motivando o uso em aplicações que requerem alta resistência à abrasão e desgaste. Se, acontece trinca em serviço da camada encruada, esta será rapidamente contida porque a camada interna não é encruada, e sim tenaz (LIMA, 2009).

Como o cenário global de energia está progressivamente mudando devido ao aumento da população, junto com o aumento da consciência ambiental, desenvolvimento econômico contínuo, avanços tecnológicos, o gás natural se apresenta como uma fonte de combustível abundante e promissora. Um relatório recentemente publicado da ExxonMobil projetou que a demanda global de gás natural aumentará em quase 65% até 2040 (EXXONMOBIL, 2013).

Este aumento é atribuído à limpeza relativa de combustão de gás natural em comparação com as fontes de combustíveis fósseis tradicionais que estão sendo utilizadas, bem como tecnologias novas e melhoradas de perfuração que tornam o gás natural mais acessível do que nunca. O gás natural deve ultrapassar a carvão como a segunda fonte de combustível mais utilizado até o ano de 2040 (SUTTON, 2013).

Refletindo a estimativa do aumento da procura de gás natural, tem ocorrido um interesse recente no desenvolvimento de materiais de baixo custo para ser utilizado no transporte e armazenamento de gás natural liquefeito (GNL) (CHOI *et al.*, 2012).

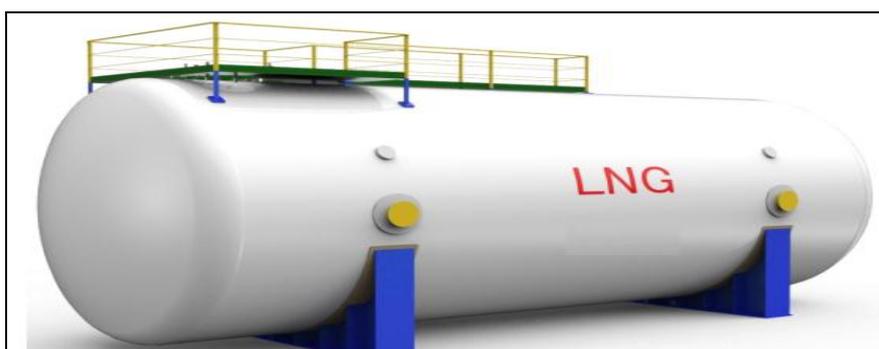
A liquefação de gás natural é conseguida através da redução até uma temperatura a cerca de (-196 °C) à pressão atmosférica, resultando numa redução de 600 vezes em volume e simplificando as opções de transporte e de armazenamento (HAMMER, 2007).

É geralmente aceito que o transporte de (GNL) torna-se economicamente vantajosa no que diz respeito ao transporte por conduta, quando a distância de transporte for superior a cerca de 3.200 quilômetros *onshore* (por terra) e *offshore* (pelo mar) de 1.600 km (KOTZOT, 2003). Materiais vulgarmente utilizados para a construção de componentes primários, em tanques de armazenagem de baixa pressão para gases de hidrocarbonetos liquefeitos incluem, mas não estão limitadas as ligas, ASTM A353 (9% de Ni), ASTM A645 (5% de aço Ni), ASTM A240 tipo 304 (304 aço inoxidável), ASTM tipo A240 304L (304 aço inoxidável), e várias ligas de Alumínio (API, 620, 2008) (ASM Handbook, 1993).

O fator comum entre muitas das ligas que são adequados para o serviço de baixa temperatura é que elas são totalmente (ou quase totalmente) austeníticas. Isso é muitas vezes obtido através de adições de Níquel em aços e ligas. Além disso, consumíveis de soldagem que são comumente usados para se juntar a estes aços são à base de Ni (tais como Inconel 625) ou contêm grandes quantidades de Ni como a liga inoxidável (308L) (SUTTON, 2013).

Um exemplo de uma concepção do tanque de armazenamento de (GNL) terrestre está mostrado na Figura 7. O desenho utiliza um aço com 9% Ni no interior do tanque, que é de 84 m de diâmetro, e é capaz de conter 200.000 m³ de (GNL) (JIWON YU *et al.*, 2017). Como se pode observar a quantidade de material necessário para a construção de um tanque de armazenamento de (GNL) é bastante significativa.

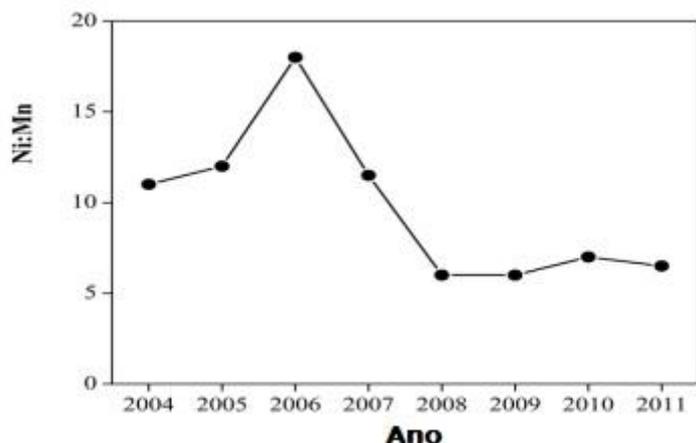
Figura 7 — Típico tanque de armazenagem de (GNL) acima do solo.



Fonte: Adaptado de JIWON YU *et al.*, (2017).

Mas o Ni é muito caro, substituindo-o por outro estabilizador da Austenita (γ -CFC) tal como Mn poderia potencialmente resultar em economias importantes. A Figura 8 apresenta a relação de preço de mercado de Ni e Mn de 2004 a 2011, e fornece evidências do benefício monetário que poderia ser alcançado através da substituição de Ni por Mn (CHOI *et al.*, 2012).

Figura 8 — Proporção do preço de Ni-Mn.



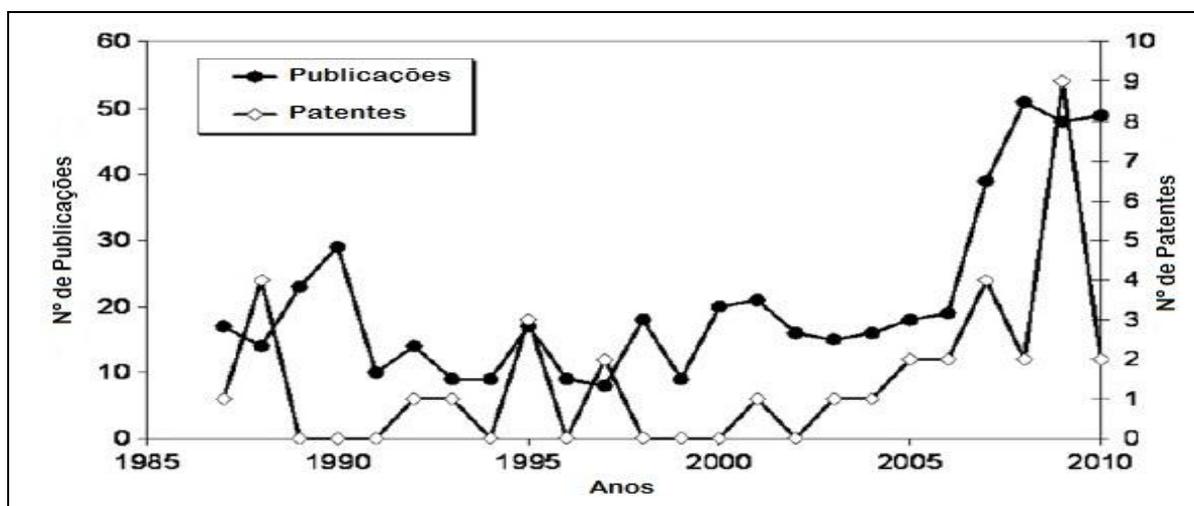
Fonte: Adaptado de, (CHOI *et al.*, 2012).

Embora exista uma variação significativa, o preço de Manganês varia cerca de (1/5) a (1/20) em relação ao preço do Níquel. Se o Manganês pode ser utilizado para estabilizar a fase Austenita (γ -CFC), sem sacrificar outras propriedades exigidas, pode ser possível construir tanques (GNL) a um custo significativamente mais baixo do que a valor corrente atualmente (CHOI *et al.*, 2012). Choi *et al.* (2012) demonstraram com sucesso que Mn poderia ser usado em concentração elevada (entre 20 ~ 28% em peso) como uma adição de liga para criar um aço austenítico com propriedades mecânicas semelhantes aos materiais tradicionais de tanques (GNL). Especificamente, foram observadas alta resistência e excelente tenacidade quando submetidos a tais esforços em temperaturas criogênicas.

A ideia de usar ligas de aço com alto teor de Mn é de nenhuma maneira uma novidade. Os investigadores têm vindo a explorar a utilização de aços de Mn para aplicações criogênicas desde o final de 1960 (CHOI, 2012 *apud* MORRIS, 1978). O fator primário para controlar as propriedades mecânicas a baixa temperatura de aços alto Mn é a estabilidade da Austenita (γ -CFC), o que remete para a composição química.

Ao longo dos anos, os aços austeníticos alto manganês têm sido extensivamente estudados para aplicações criogênicas (CHOI *et al.*, 2012 *apud* SCHANFEIN, 1974; *apud* CHARLES, 1981; *apud* SASAKI, 1982; *apud* MASUMOTO, 1983). Como pode ser observado na Figura 9.

Figura 9 — Número de publicações e patentes relacionadas aos aços austeníticos com altos teores de Mn.



Fonte: Adaptado de BOUAZIZ *et al.*, (2011).

Pesquisas de laboratório mostram que excelentes propriedades mecânicas em temperaturas criogênicas podem ser obtidas desde que o carbono atue como um estabilizador da Austenita (γ -CFC) e, como um elemento de endurecimento, aços de alto teor de Mn contendo carbono podem combinar resistência e tenacidade elevadas, à temperatura criogênica. Os outros elementos de liga, Cr, Mo, Cu e Al, podem também ser utilizados para a solução de endurecimento e / ou estabilização da Austenita (CHOI, 2012, *apud* MARSHALL, 1984; FROMMEYER *et al.*, 2003; BOUAZIZ *et al.*, 2011).

As ligas agora utilizadas para fabricação de tanques (GNL) são difíceis de soldar. Para ultrapassar estes problemas de soldagem e para os aços de alto teor de Mn serem competitivos, consumíveis de soldagem de alto desempenho devem ser desenvolvidos. Estes consumíveis devem ter propriedades mecânicas semelhantes às do metal de base com baixo custo (CHOI *et al.*, 2012).

A Tabela 4 apresenta a composição e propriedades de exemplares do aço com altos teores de Mn selecionados para aplicações em tanques de GNL. A tensão de escoamento é (> 400 MPa) e os valores do ensaio energia de impacto Charpy são o dobro do valor exigido pelo código IGC (Código IGC, 1993). Num esforço para atingir essas propriedades placas dessa composição foram produzidas com espessuras que variam de 8 a 30 mm e laminadas a quente. Vários testes sobre estas placas e junta soldada foram realizadas em laboratório (JIWON YU *et al.*, 2017).

Tabela 4 — Composição Química e as propriedades mecânicas de aço alto Mn para os tanques de GNL.

C	Mn	Si	Cr	S	Outros	(%p)
0.35~0.55	22.0~26.0	0.3max	3,0~4.0	0.01max	-	
Limite de Escoamento (MPa)	Limite de Resistência (MPa)	El.(%)	Energia de Impacto Charpy			
			Transversal	Longitudinal		
≥400	800~970	≥22	≥22	≥41	(J)	

Fonte: Adaptado de JIWON YU *et al.*, (2017).

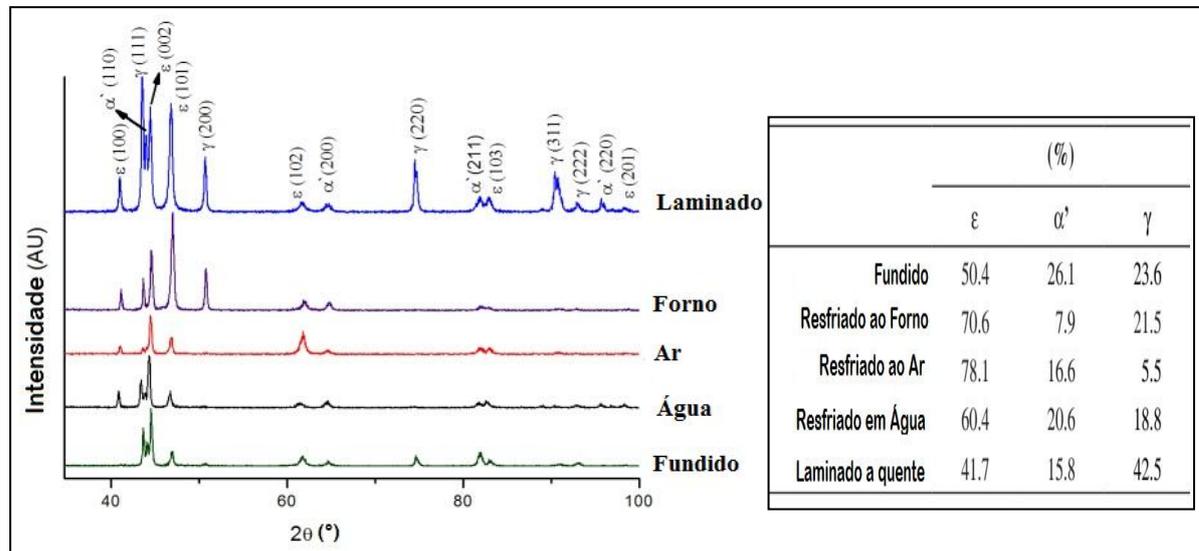
CHOI *et al.* 2012 encontraram além da fase autenítica, as fases Martensita- ϵ e a Martensita- α' em aços (22~25%p) de Mn. Assim como Dafé *et al.*, (2013) também encontraram as fases Austenita- γ , Martensita- ϵ e Martensita- α' em um aço Fe-17Mn-0.06C (%p).

Dafé *et al.* (2013) realizaram medidas de DRX em cinco condições, bruto de fusão, laminado a quente e solubilizado por 2 horas a 1100 °C com arrefecimento em água, ar e forno. Com os resultados de DRX, Dafé *et al.* (2013) quantificaram as fases identificadas pelo difratograma.

Uma porcentagem maior de Martensita- ϵ nas condições arrefecidas em ar e forno foi quantificada, justificando os valores através do maior tempo de permanência das amostras em uma temperatura acima da ambiente, o que contribui para que as tensões térmicas provocassem um cisalhamento nos planos e conseqüentemente o aumento da quantidade de Martensita- ϵ (DAFÉ *et al.*, 2013; SAHU *et al.*, 2007).

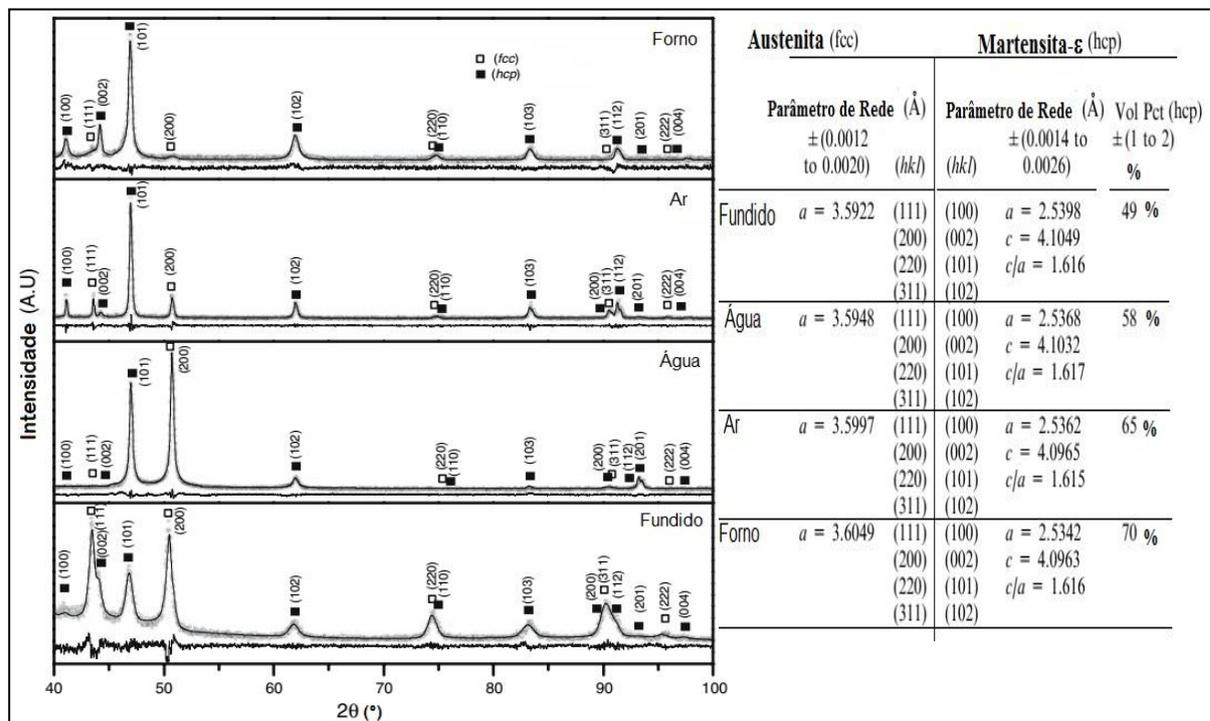
Na Figura 10 se pode observar o resultado da quantificação de fases, utilizando o método da comparação direta de pico a pico utilizando as intensidades medidas no difratograma (DAFÉ *et al.*, 2013). Sahu *et al.* (2007) também realizaram ensaios de Raios-X para uma outra composição de aço alto Manganês, como mostra a Figura 11. A composição utilizada por Sahu *et al.* (2007) foi Fe-26Mn-0.14C. Foi analisada esta composição em quatro diferentes processamentos, bruto de fusão, posteriormente o aço foi solubilizado por 4 horas a uma temperatura de 1200 °C e resfriado em água, ar e forno. Todos os autores citados anteriormente utilizaram um difratograma com radiação $K\alpha$ de Cobre (Cu). Sahu *et al.* (2007) encontraram as fases Austenita- γ e Martensita- ϵ apenas. Como se pode observar na Figura 11.

Figura 10 — Difratoograma e porcentagens de fases em diferentes condições de resfriamento para uma liga Fe–17Mn–0.06C.



Fonte: DAFÉ *et al.*, (2013).

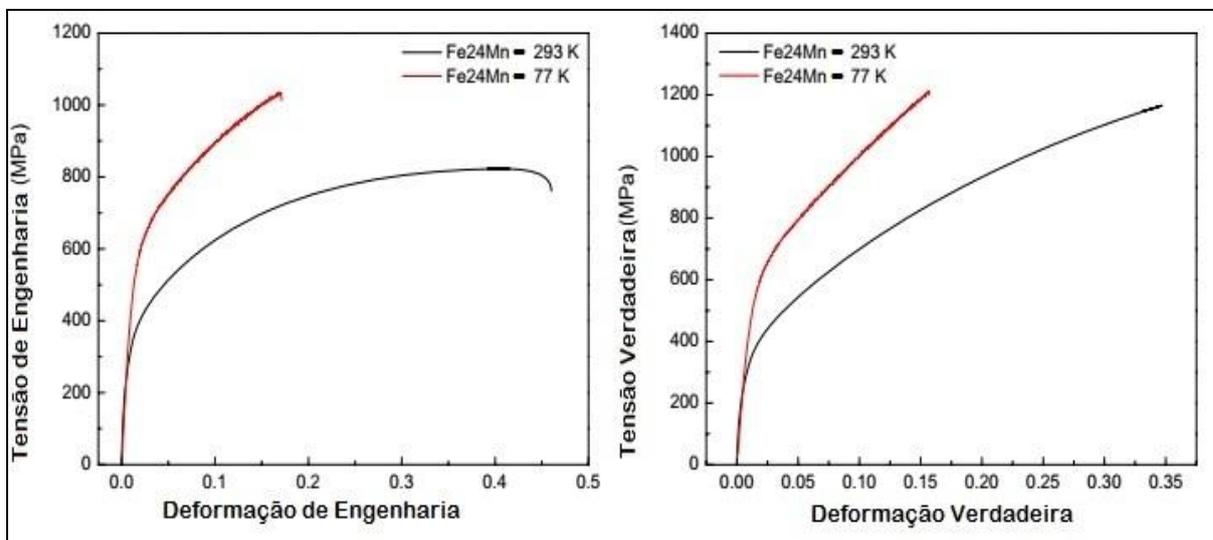
Figura 11 — Difratoograma e porcentagem de fases em diferentes condições de resfriamento para uma liga Fe-26Mn-0.14C.



Fonte: Adaptado de SAHU *et al.*, (2007).

Além de ligas que foram estabelecidas para resistência ao desgaste, conceitos de aços alto Mn foram explorados para aplicações que exigem excepcional resistência e ductilidade durante a deformação plástica (GRÄSSEL *et al.*, 2000), e baixa permeabilidade magnética (ZHANG, 2002). Destes exemplos, a maior parte da atenção tem sido dada aos aços com altos teores de Mn que demonstram alta resistência e ductilidade para aplicações em automóveis (GRÄSSEL, 2000; FROMMEYER, 2003). Liang, *et al.* (2008) analisaram a resistência mecânica de uma liga Fe24Mn em temperatura ambiente e criogênica (Figura 12).

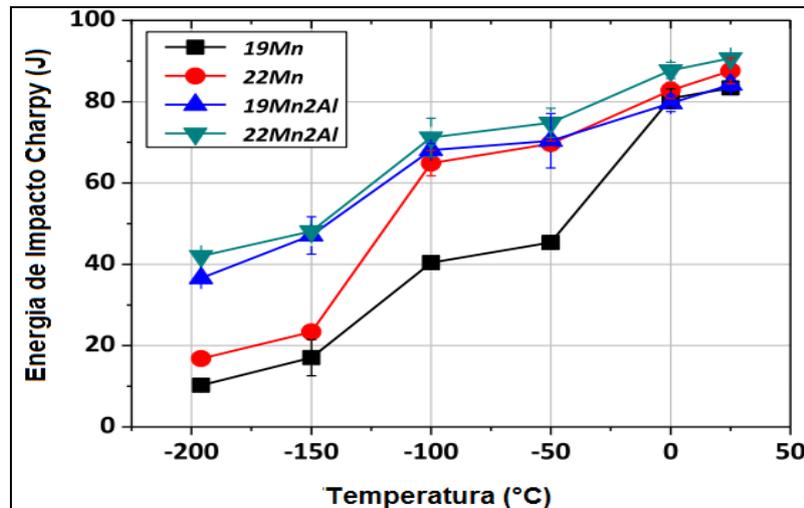
Figura 12 — Gráfico Tensão vs Deformação de engenharia e verdadeira, em temperaturas ambiente e criogênica para uma liga Fe24Mn0,016C.



Fonte: LIANG (2008).

Pode-se observar que a resistência foi mais bem avaliada, a baixíssimas temperaturas aumentando o limite de resistência e o limite de escoamento da liga quando comparado ao comportamento na temperatura ambiente. Sohn *et al.* (2015) atribuíram uma melhora nos valores de energia de impacto Charpy do aço com alto teor de Mn à medida que se aumentou os teores de Mn e Al do aço, tanto na temperatura ambiente como na criogênica. Como apresenta a Figura 13.

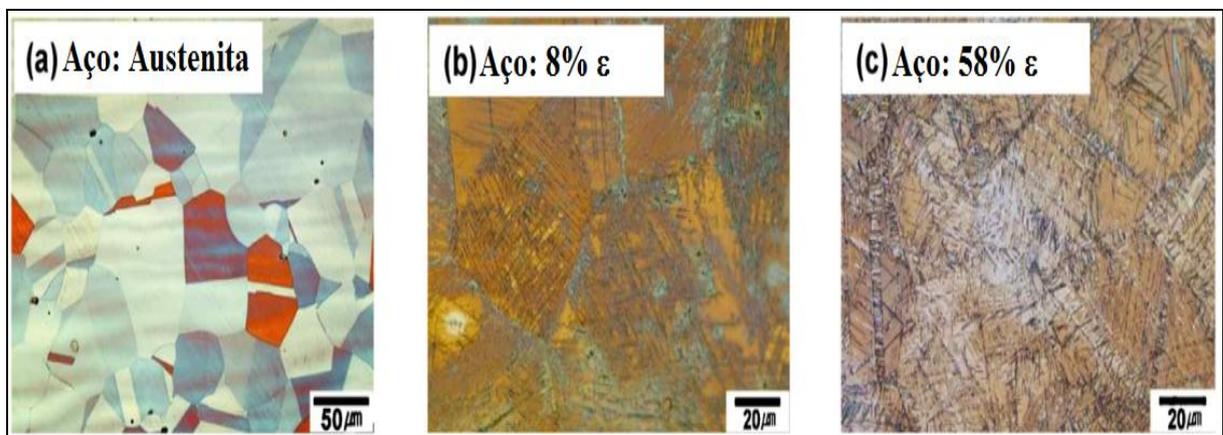
Figura 13 — Ensaio Charpy para quatro aços alto Mn, com e sem Al.



Fonte: Adaptado de SOHN *et al.*, (2015).

Chun *et al.* (2012) mostraram micrografias de uma liga Fe–15Mn–2Cr–0.6C obtidas por microscopia ótica evidenciando maclas oriundas do tratamento térmico, em uma estrutura austenítica sem Martensita- ϵ . Após laminação a quente, as amostras dos autores passaram por um processo de descarbonetação com diferentes tempos de solubilização. Foi observada Martensita- ϵ , variando de porcentagem de acordo com o tempo de tratamento térmico, descarbonetação e distância entre superfície/centro da peça. Como se pode observar na Figura 14(a) há uma microestrutura apenas austenítica antes da descarbonetação, 14(b) centro da amostra com 8% de Martensita- ϵ , e 14(c) borda da amostra com 58% de Martensita- ϵ após a descarbonetação.

Figura 14 — Micrografias óticas de uma Liga Fe–15Mn–2Cr–0.6C.

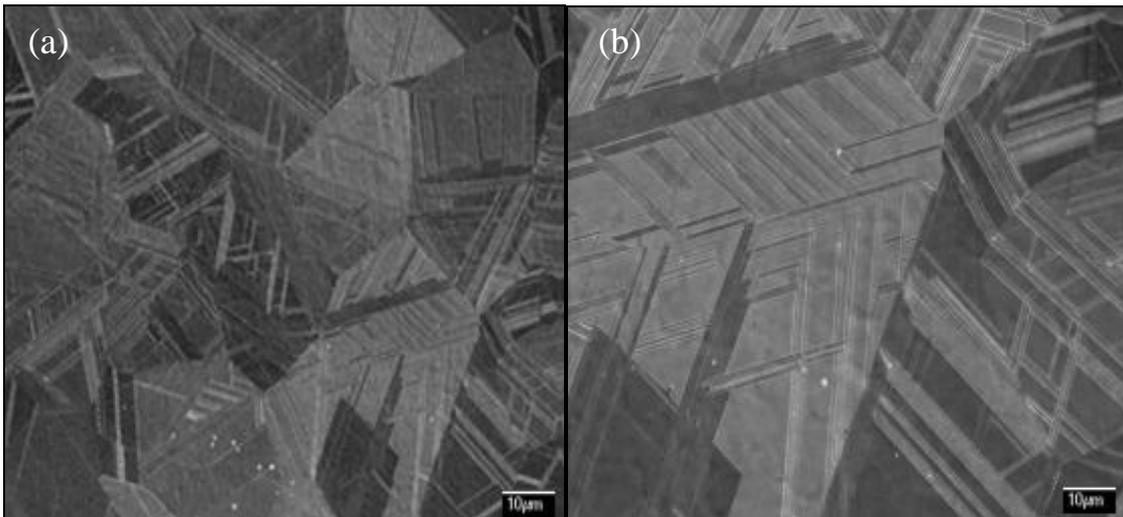


Fonte: CHUN *et al.*, (2012).

Em seu trabalho o autor Liang (2008) mostra uma liga de Fe-24Mn recozida a 900°C por duas horas com posterior arrefecimento, que possui uma microestrutura onde coexistem as fases Austenita e Martensita- ϵ .

A liga Fe-24Mn recozida possui uma microestrutura com aproximadamente 50% de Martensita- ϵ . A Figura 15 (a) mostra uma imagem obtida em Microscópio Eletrônico de Varredura (MEV) modo SEM de baixa ampliação da microestrutura na amostra recozida. Pode-se observar que a microestrutura recozida consiste em grãos de Austenita poligonais que são segmentados por plaquetas de Martensita- ϵ de diferentes tamanhos. A Figura 15 (a) mostra uma imagem de MEV de ampliação (1000x) da microestrutura recozida. A Figura 15 (b) dá uma imagem de alta ampliação (2500x) que mostra as plaquetas de Martensita- ϵ finas dentro dos grãos da Austenita (LIANG, 2008).

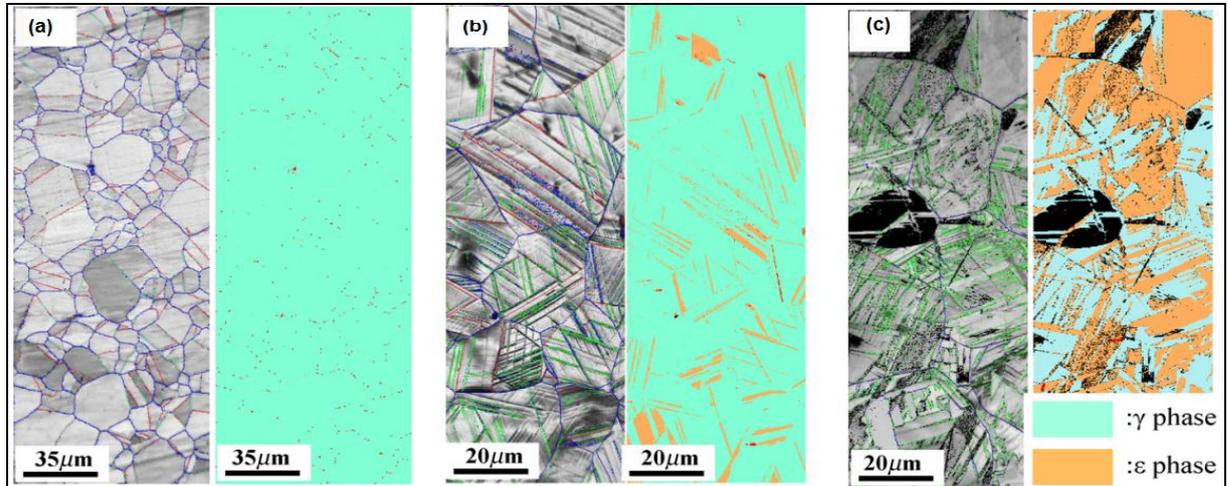
Figura 15 — Micrografias obtidas por MEV de uma liga Fe-24Mn.



Fonte: LIANG, (2008).

Chun *et al.* (2012) analisaram uma liga Fe-15Mn-2Cr-0.6C, após descarbonetação e solubilização através da Técnica de EBSD (*Electron backscatter diffraction*). Na preparação as amostras do EBSD, eletropolimentos foram realizados para retirar a Martensita- ϵ formada durante lixamento mecânico. O mapa de fases do EBSD da liga utilizada pelos autores pode ser observado na Figura 16.

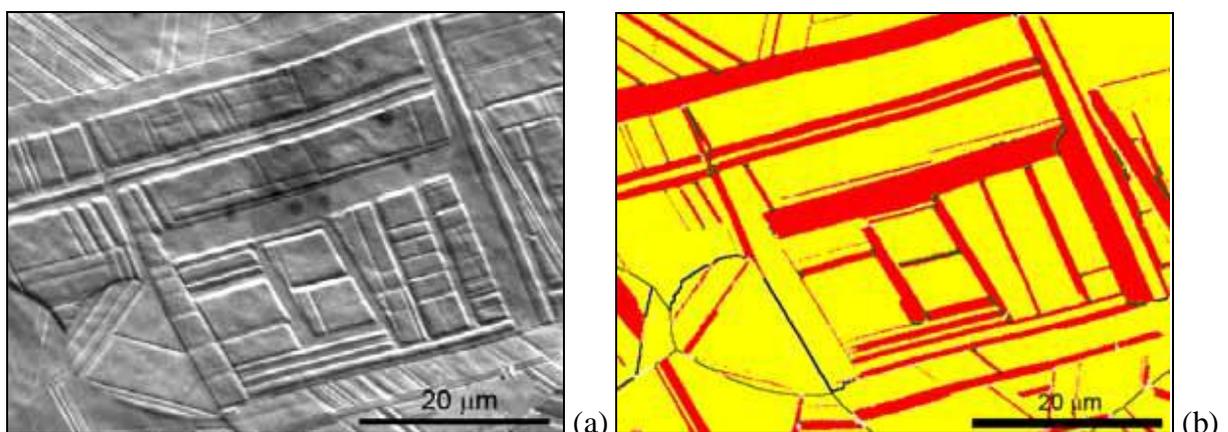
Figura 16 — Mapas obtidos por EBSD em (Azul Claro-Austenita- γ ; Laranja-Martensita- ϵ). (a) Somente Austenita, (b) Austenita mais 8% de Martensita- ϵ , (c) Austenita mais 58% de Martensita- ϵ .



Fonte: CHUN *et al.*, (2012).

Linag (2008) também utilizou a técnica de EBSD. No mapa de fases obtido por EBSD da liga Fe-24Mn pode-se observar as plaquetas finas de Martensita- ϵ em meio aos contornos de grãos austeníticos na Figura 17 (LIANG, 2008).

Figura 17 — Mapas obtidos por EBSD, (a) Bandas de contraste, (b) EBSD em (amarelo Austenita- γ ; vermelho Martensita- ϵ ; linhas pretas são contornos de grão- $CG > 15$). Aumento 3000x.



Fonte: LIANG, (2008).

Outra característica importante a ser estudado nos aços alto Mn é sua resistência à corrosão. Por exemplo, uma baixa resistência à corrosão é uma das deficiências dos aços

Hadfield devido a sua oxidação rápida. Há autores tentando melhorá-lo com a adição de elementos como o cromo, mas não se obteve resultados favoráveis devido à formação e precipitação de carbonetos de cromo que levam a uma melhora na resistência ao desgaste com uma melhora muito pequena na resistência a corrosão (HIGUERA, 2007).

3.11 Corrosão

Pode ser definida como a transformação do material em consequência do ataque químico ou eletroquímico do meio onde ele se encontra; também, de maneira geral, pode-se dizer que é a tendência de um material em buscar a forma mais estável e de menor estado de energia. A corrosão vai depender das características do material, da temperatura e da agressividade do meio. O fenômeno da corrosão é composto por quatro elementos, que são: ânodo, cátodo, eletrólito e o metal condutor. O ânodo é onde ocorre a oxidação (do metal), o eletrólito é o meio corrosivo que permite a transferência de íons e o metal condutor é onde ocorre a transferência de elétrons (CORBIN *et al.*, 2007).

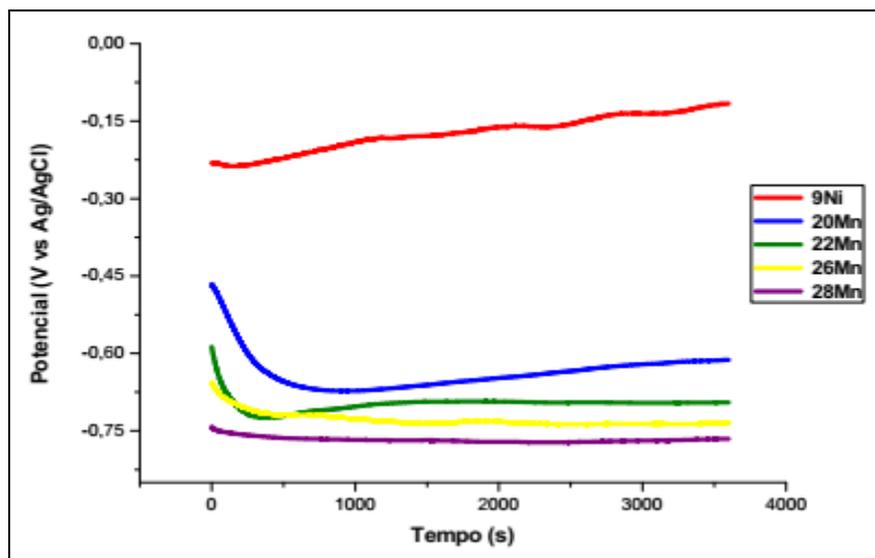
3.11.1 Potencial de Circuito Aberto (OCP)

Dá-se o nome de potencial de circuito aberto ao potencial de um eletrodo medido em relação a um eletrodo de referência. Este potencial pode corresponder, sob condições de idealidade, a um potencial de equilíbrio termodinâmico, obedecendo à equação de Nernst. Quando um metal é imerso em uma solução eletrolítica, estabelece-se uma interface entre o condutor metálico e o condutor iônico, caracterizada por uma distribuição não homogênea de cargas. Em consequência, existe uma diferença de potencial entre o metal e a solução, conhecida como potencial de eletrodo que, recebe o nome de potencial de circuito aberto. Na interface, além dos processos de transferência de carga, ocorrem fenômenos de superfície, definidos pela adsorção de moléculas do solvente, íons do eletrólito e de outras moléculas presentes no mesmo. Submetido a uma temperatura constante, o potencial de circuito aberto depende da natureza das reações de corrosão envolvidas, bem como da natureza e composição do eletrólito (AGOSTINHO *et al.* 2009,2010). Florez (2017) mostrou curvas de (OCP) para aços com vários teores de Manganês variando entre (20-28%p).

Na Figura 18 se observa as curvas de OCP em solução 0,001M de NaCl – nelas se vê que o aço 9% Níquel teve um comportamento mais nobre quando comparado com os aços

alto Manganês e que entre os aços alto Manganês o comportamento foi melhor nos aços com menores teores de Manganês.

Figura 18 — Curvas de OCP do aço 9% Níquel e dos aços alto Manganês em solução aquosa 0,001M de NaCl.



Fonte: FLOREZ, (2017).

3.11.2 Curvas de Polarização

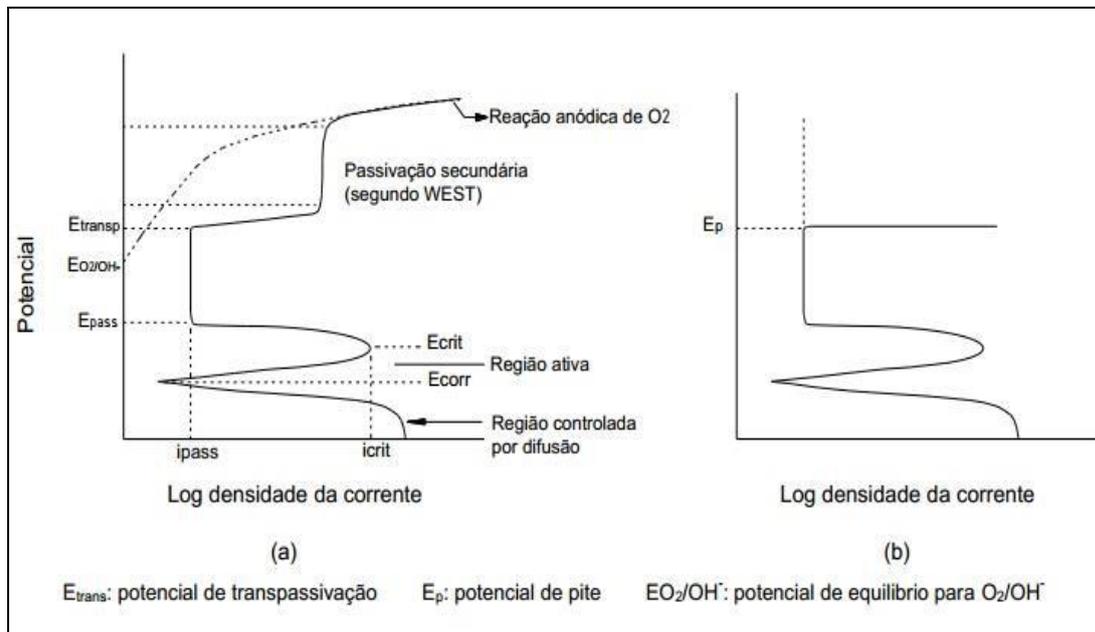
Este método eletroquímico foi desenvolvido para medir a velocidade de corrosão através do levantamento da curva de polarização com o uso de um equipamento chamado potenciostato. Este equipamento pode ser utilizado potenciodinamicamente onde o potencial é aumentado continuamente e as correntes são registradas, ou potenciostaticamente, quando a corrente é medida após certo tempo para um dado potencial. Esta variação da corrente em função do potencial aplicado é denominada de curva de polarização, potenciodinâmica ou potenciostática (KELLY, 2002).

A resistência do material à passagem de corrente obtida pela curva após a varredura de potencial, fornece o comportamento do material naquele meio. Quanto menor for o valor da corrente para uma varredura de potencial, melhor será o desempenho do material naquele meio (BARD, 1980) (WOLYNEC, 2003).

Na Figura 19, podem-se identificar as regiões ativa, passiva e transpassiva. A transição do estado ativo para o passivo de um material ocorre a uma densidade de corrente

crítica (i_{crit}) e corresponde a corrente máxima necessária para que ocorra a passivação. O valor do potencial de corrosão (E_{corr}) corresponde ao valor de potencial no qual as velocidades das reações catódicas e anódicas são iguais.

Figura 19 — Curvas de polarização potenciodinâmica.



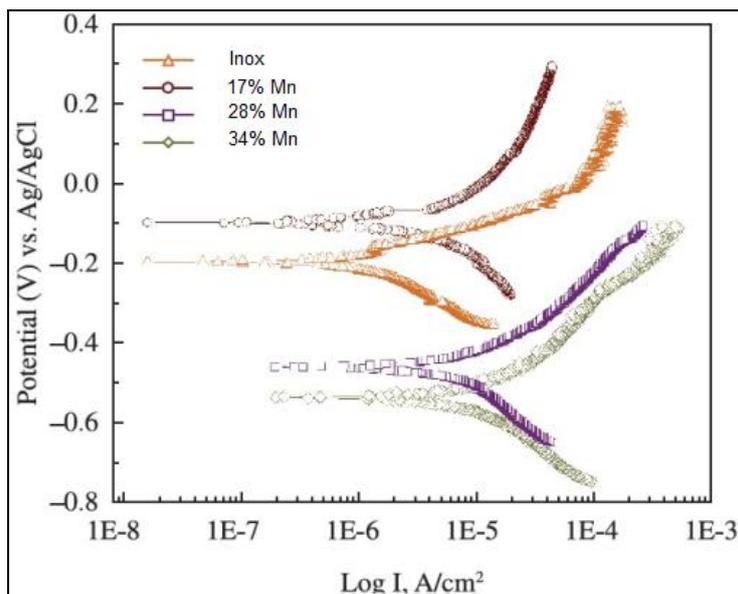
Fonte: WOLYNEC, (2003).

O parâmetro que permite avaliar a velocidade de corrosão de um dado material é a densidade de corrente de corrosão (i_{corr}). Na região passiva ocorre a formação de uma película protetora sobre a superfície do aço, proveniente do produto de corrosão, gerando um equilíbrio dinâmico entre a superfície do aço e os íons na solução. A densidade de corrente nesta região é geralmente independente do potencial. Já na região transpassiva ocorre a dissolução da película passiva de proteção, logo se inicia a corrosão do metal abaixo da camada protetora. O comportamento geral do tipo de corrosão dos aços alto Mn em NaCl a 3,5% é atribuído à alta taxa de dissolução de átomos de Mn e Fe em soluções de Cloreto (ZHANG, 2004). É fácil formar óxidos instáveis nesses tipos de aço e assim o Mn será preferencialmente dissolvido na interface óxido / eletrólito. Há alguns trabalhos sobre o comportamento de polarização eletroquímica de ligas Fe-Mn-Al. Alguns autores reportaram que estes aços não passivam em soluções aquosas de 3,5% NaCl, 10% de HCl ou 10% de HNO₃ e que são suscetíveis à corrosão por pites, mas isso depende dos elementos de liga e suas quantidades (HAMADA, 2006). Foi apresentado também que o incremento do conteúdo de Manganês acima de 25% diminui a resistência à corrosão da liga em soluções aquosas

(ZHANG *et al.*, 2004). Foi citado que a adição de alumínio a uma liga com 25% de manganês teve como resultado o aumento da resistência à corrosão em soluções 1M de Na₂SO₄, 50% de HNO₃ e 10-50% de NaOH, mas que em soluções de 10% de HCl e 3,5% de NaCl este mesmo aço não apresentou passivação (FLOREZ, 2017 apud SEO *et al.*, 2014).

Na Figura 20 está ilustrada uma comparação das curvas de polarização linear em solução 0,5M de NaCl entre 3 tipos de aço alto Manganês e um aço inoxidável, o aço (17%p Mn), (28%p Mn), (34%p Mn) e o aço inoxidável (12Ni-17Cr). É possível identificar o detrimento da resistência à corrosão na medida em que aumenta o conteúdo de Manganês no aço; também se pode observar como a liga (17% Mn) tem melhor comportamento que o aço inoxidável nesta solução (APERADOR *et al.*, 2013).

Figura 20 — Curvas de polarização linear em solução 0,5M de NaCl de 3 aços alto Manganês e um aço inoxidável.



Fonte: APERADOR *et al.*, (2013).

4 MATERIAIS E MÉTODOS

Neste capítulo são descritos os materiais, métodos e procedimentos experimentais que foram utilizados para atingir os objetivos deste trabalho.

4.1 Material

O material de estudo deste trabalho é uma liga modelo Fe-Mn-Si-C com aplicação criogênica, alto Manganês (em torno de 27%p), com porcentagens muito pequenas de Cromo e Níquel, como mostra a Tabela 5. O material foi fabricado por fundição centrífuga na empresa FAI (Fundição de Aço Inox) e foi fabricado em um formato de tubo com dimensões de 152x95x2100 mm. O mesmo foi cortado pela própria empresa FAI em seções menores com dimensões de 152x95x525 mm e doado ao Laboratório de Caracterização de Materiais da Universidade Federal do Ceará. Também foi utilizado o aço 9% Níquel, sua composição química foi fornecida pelo fabricante, como se mostra na Tabela 5, vale ressaltar que este aço foi utilizado apenas nos ensaios de corrosão.

Tabela 5 — Composição química dos aços utilizados nesta pesquisa.

Aço alto Mn	Mn	C	Si	Ni	Cr	Fe	
	27	0,027	1,0	0,19	0,41	Bal.	(%p)
Aço 9%Ni	Ni	C	Si	Mn	Cr	Fe	
	8,65	0,1	0,25	0,6	0,1	Bal.	(%p)

Fonte: o autor.

4.2 Análise Química

A composição química do aço alto Mn e do aço 9%Ni foram previamente analisadas pelos respectivos fabricantes e depois confirmadas com outras técnicas pelo autor. As análises químicas foram realizadas utilizando-se a técnica *Energy Dispersive Spectrometry* (EDS), em um Microscópio Eletrônico de Varredura da marca *Tescan*, modelo VEGA-XM com tensão de aceleração de 20 kV, no modo (EDS), equipamento este presente no Instituto de Pesquisa, Desenvolvimento e Inovação da Universidade Federal do Ceará (IPDI-UFC). A composição química foi obtida também através da técnica *Optical Emission Spectroscopy*

(OES). A análise química utilizando a técnica (OES) foi realizada no Espectrômetro de Emissão Óptica da marca *Shimadzu*, modelo PDA 7000. Equipamento este presente no Laboratório de Caracterização de Materiais da Universidade Federal do Ceará (LACAM-UFC).

4.3 Simulação Termodinâmica

A análise termodinâmica foi realizada com a utilização do programa computacional *Thermo-Calc*®. A simulação termodinâmica é uma importante ferramenta que permite determinar o estado de equilíbrio de sistemas, beneficiando particularmente o desenvolvimento de novas ligas. Foi realizada uma simulação das possíveis fases presentes no material, variando temperatura e composição de Manganês. Para tal análise foi inserido a composição química do material fundido para realizar simulações empregando o programa comercial *Thermo-Calc*® (banco de dados TCFE6) construído conforme o protocolo CALPHAD (*Computer Coupling of Phase Diagrams and Thermochemistry*), que permite cálculos de equilíbrio termodinâmico com a elaboração de diagramas de fases e avaliação dos dados termodinâmicos.

Estes diagramas de equilíbrios calculados pelo programa *Thermo-Calc*® indicam as fases mais estáveis do sistema em função da composição química e da temperatura. Os pontos são obtidos determinando a variação da energia livre de Gibbs(G) em função da composição química e da temperatura a partir de um ponto de referência. A partir daí constrói-se um diagrama fazendo a projeção das linhas de intersecção das superfícies de variação das energias livres das fases, no plano formado pelos eixos à composição e a temperatura, considerando tudo a pressão constante (DOS SANTOS, 2006; UMANTSEV, 2012).

Foram construídos dois diagramas do aço alto teor de Mn para aplicações criogênicas, um variando o percentual de Mn e a temperatura, o outro foi o de fração em massa de fases. Em concordância aos resultados obtidos, foi determinada a temperatura para o tratamento térmico de solubilização. O tratamento térmico de solubilização foi realizado com o objetivo de eliminar fases indesejadas.

4.4 Laminação a Quente e Solubilização

4.4.1 Primeira Etapa

Primeiro foram feitos testes para analisar o efeito do aumento da temperatura no aço como recebido. Foi realizada uma solubilização em duas amostras com duas temperaturas diferentes, a 700°C e 900°C. Com o objetivo de romper a camada dendrítica. Após a solubilização foi observado a microestrutura da liga Fe₂₇Mn₁Si e um aumento do tamanho de grão com o aumento da temperatura. Posteriormente foram cortadas barras do material como recebido nas dimensões de 20x30x100 mm, posteriormente laminadas a quente na temperatura de 700°C. A laminação foi realizada no SENAI/CE - Serviço Nacional de Aprendizagem Industrial com sede em Maracanaú, a fim de se obter uma espessura final de 6 mm (80% de redução da espessura inicial) e 12 mm (redução de 60% da espessura inicial).

Após a laminação as amostras do aço alto Manganês foram submetidas a um processo de solubilização na temperatura correspondente ao campo austenítico, como observado no diagrama de fases obtidos no *software Thermo-Calc*®. Tendo esta informação, as temperaturas utilizadas no tratamento térmico foram de 700 °C, por um período de 15 minutos (para as amostras com deformação de 80%) e 30 minutos (para as amostras com deformação de 60%). Esta temperatura foi escolhida com o intuito de se obter a quebra da estrutura dendrítica conciliando com o menor tamanho de grão, conseqüentemente ter uma melhoria nas propriedades mecânicas do material. Os tratamentos térmicos foram realizados em um forno elétrico tipo mufla da marca EDG modelo 3P-S, que atinge temperatura máxima de 1200 °C. Este equipamento está presente no Laboratório de Caracterização de Materiais da Universidade Federal do Ceará (LACAM-UFC).

Após o tratamento térmico as amostras foram cortadas e embutidas em resina de cura a quente, baquelite (resina sintética utilizada na técnica de metalografia). Em seguida preparadas adequadamente segundo a necessidade de cada ensaio metalográfico.

4.4.2 Segunda Etapa

Foram encontradas dificuldades na primeira etapa, devido ao fato de que o laminador piloto pertencente ao SENAI/CE encontrar-se com desalinhamento nos cilindros laminadores. Fez-se necessário uma nova laminação em um laminador piloto que realizasse os passes com precisão, aumentando a qualidade do material laminado. Inicialmente foram

cortadas barras do material como recebido da fundição nas dimensões de (espessura x largura x comprimento) 20x30x100 mm, para serem laminados a quente na temperatura de 1000°C, no laboratório de tratamentos termomecânicos da UNICAMP-Universidade de Campinas. O objetivo da laminação era obter uma espessura final de 6 mm (80% de redução da espessura inicial) e 12 mm (redução de 60% da espessura inicial). O número de passes foi variável entre 4 e 7 passes, de acordo com a deformação requerida para cada amostra, com posterior arrefecimento em água.

Após a laminação as amostras do aço alto Manganês foram submetidas a um processo de solubilização na temperatura correspondente ao campo austenítico observado no diagrama de fases obtido pelo *software Thermo-Calc*®. Primeiro foram feitos testes para analisar o efeito do aumento da temperatura no aço laminado como recebido. Foi realizada uma solubilização em quatro amostras com quatro temperaturas diferentes, a 800°C, 900°C, 1000°C e 1100°C. Pode-se observar que todos os tratamentos térmicos em temperaturas abaixo de T=1100°C não foram suficientes para romper a barreira da camada dendrítica oriundas do processo de fundição no qual o aço foi obtido. Tendo esta informação, as temperaturas utilizadas nos tratamentos térmicos foram de 1100 °C, por um período de 3600s (para as amostras com deformação de 80%) e 5400 segundos (para as amostras com deformação de 60%).

Na amostra menos deformada fez-se necessário um tempo maior de tratamento, por estar menos deformada, possuía menos energia armazenada, conseqüentemente necessitou de uma maior energia térmica para romper com a camada dendrítica. Esta temperatura foi escolhida com o intuito de se obter a quebra da estrutura dendrítica conciliando com o menor tamanho de grão, conseqüentemente ter uma melhoria nas propriedades mecânicas do material. Foram utilizadas três amostras de cada deformação para serem realizados três diferentes tipos de arrefecimento após tratamento térmico. As amostras foram resfriadas em água, ar e forno, totalizando um total de seis amostras.

Os tratamentos térmicos foram realizados em um forno elétrico tipo mufla da marca EDG modelo 3P-S, que atinge temperatura máxima de 1200 °C. Este equipamento está presente no Laboratório de Caracterização de Materiais da Universidade Federal do Ceará (LACAM-UFC). Após o tratamento térmico as amostras foram cortadas e embutidas em resina de cura a quente, baquelite (resina sintética utilizada na técnica de metalografia). Em seguida preparadas adequadamente segundo a necessidade de cada ensaio metalográfico.

4.5 Caracterização Microestrutural

Foram cortadas amostras do aço criogênico em seu estado bruto de fusão e com posterior tratamento termomecânico, para a caracterização por meio de exames metalográficos de microscopia ótica (MO), microscopia eletrônica de varredura (MEV), energia dispersiva de raios-X (EDS), difração de elétrons retro espalhados (EBSD), e difração de raios-X (DRX). As superfícies analisadas foram as de sentido transversal à direção de corte.

4.5.1 Microscopia Ótica

Foram preparadas cinco amostras, uma amostra em estado bruto de fusão, duas amostras solubilizadas e duas amostras laminadas/solubilizadas variando o percentual de deformação para amostras da primeira etapa. Referentes à segunda etapa foram preparadas seis amostras, duas laminadas/solubilizadas resfriadas em água, duas laminadas/solubilizadas resfriadas ao ar e duas laminadas/solubilizadas resfriadas ao forno, para as deformações (80%-60%). Posteriormente destinadas à análise no microscópio ótico. Os corpos de prova foram lixados em granulometria cada vez menores 100, 220, 320, 360, 400, 600 e 1200 mesh, em seguida polidas com pasta de diamante com granulometria 6, 3 e 1 μm . Amostras de aço alto Manganês têm como característica terem uma difícil preparação. Logo se fez necessário uma maior e melhor preparação das amostras que foram submetidas a polimento em alumina de 0,1 e 0,05 μm e posterior polimento eletrolítico em solução de (50 ml de Etanol + 25 ml de H_3PO_4 + 25 ml de Glicerol) com um contra eletrodo de platina e uma fonte de corrente/tensão com valores de 5 A de corrente e 18 V de tensão por um período de (15-20) minutos.

Nas amostras da primeira etapa foi aplicado um ataque químico com solução de Nital (2 ml HNO_3 + 98 ml Álcool Etilico), durante um tempo de (5-10) segundos para serem observados os contornos de grão da microestrutura. Nas amostras da segunda etapa foi utilizado um ataque químico com solução de (40% de HNO_3 + 60 % H_2O Destilada), durante um tempo de (1-3) segundos, para serem observados os contornos de grão da microestrutura. Para cada condição foram obtidas várias micrografias com intuito de analisar a microestrutura da liga Fe27Mn1Si como recebida e após deformada/solubilizada. O microscópio ótico Zeiss® modelo (*Axio Imager 2*) foi utilizado na aquisição das imagens e no calculo do tamanho de grão para o aço alto Mn. Equipamento este presente no Laboratório de Caracterização de Materiais (LACAM-UFC).

4.5.2 Microscopia Eletrônica de Varredura e EBSD

Análises microestruturais também foram realizadas nas seis amostras utilizando-se um microscópio eletrônico de varredura (MEV) de marca *Philips*, modelo XL-30, utilizado no modo BSE (*backscattering electron*). Neste mesmo equipamento foram obtidos mapas a partir da técnica EBSD (*Electron backscatter diffraction*), utilizando o software *CHANNEL 5* para a aquisição de mapas de fases e mapas de figura de polo inversa. Os mapas de EBSD foram obtidos em um aumento de 500x com tamanho de 200x350 μm . Foi utilizado um (*step size*) tamanho do passo de 0,7 μm para a plotagem dos mapas. Os mapas foram obtidos com uma indexação média de 80% de pontos identificados. Este equipamento e software estão disponíveis no Laboratório de Caracterização de Materiais (LACAM) da Universidade Federal do Ceará. A técnica de (EDS) foi aplicada através do microscópio eletrônico de varredura da marca *Tescan*, modelo VEGA3-XM com tensão de aceleração de 20 KV, no modo EDS, equipamento este presente no Instituto de Pesquisa, Desenvolvimento e Inovação (IPDI) da Universidade Federal do Ceará. No MEV, o modo de observação BSE, se dá pela diferença de concentração de elementos químicos de número atômico elevado entre as fases. Neste modo as fases geram uma diferença de intensidade de brilho tendo assim um maior contraste entre as mesmas. O equipamento MEV foi utilizado também com o objetivo de se obter imagens de fractografias após ensaios de tração, energia de impacto Charpy e micrografias de pites/óxidos após os testes eletroquímicos de corrosão.

4.6 Difração de Raios-X

A partir do ensaio de Difração de Raios-X só foram utilizadas apenas amostras obtidas pela segunda etapa de laminação e solubilização. Para identificar as fases presentes e possíveis fases intermetálicas na microestrutura do material foram realizadas medidas de Difração de Raios-X (DRX). A superfície das amostras analisadas foram lixadas com lixas de 100, 220, 400 mesh. Esta análise tem como objetivo de identificar as fases e microconstituintes que podem existir ou surgir no material após conformação mecânica, tratamento térmico ou preparação metalográfica. As medidas de difração foram feitas em um difratômetro *XPert Pro Philips®* e aquisição dos dados feitas pelo pacote de programas pertencentes ao equipamento (*XPert Data Collector, XPert Graphs and Identify e Xpert Organizer*). Os parâmetros para as medidas foram: tubo de Cobalto ($\lambda = 0,1789 \text{ nm}$) com monocromador, com tensão de 40 KV e corrente de 45 mA, intervalo de varredura entre os

ângulos 40° a 115°, passo de 0,02°, tempo por passo de 2,5 segundos e velocidade de varredura de 0,008 °/s. Esse método tem grande importância na análise microestrutural, pois fornece informação precisa sobre as estruturas cristalinas das fases presentes no material (RIOS, 2007).

4.6.1 Software Utilizado para a Análise dos Difractogramas

Os dados obtidos em arquivos de extensão (.xrm) foram tratados utilizando-se do programa *X'Pert Highscore* da Universidade Federal do Ceará (UFC) fornecido pela PHILIPS®. Este programa detecta, identifica e ajusta automaticamente os picos encontrados por raios-X com suma precisão. Assim, foi possível a obtenção precisa do ângulo de Bragg (θ), altura do pico de difração, distância interplanar (d) e área integrada de cada pico de difração, entre outros dados. A quantificação de fases por comparação direta entre os picos existentes de cada fase foi efetuada por meio de um programa desenvolvido especialmente em *Microsoft Excel*.

4.6.2 Considerações na Quantificação das Fases por Raios-X

Na quantificação das fases pelo método de comparação direta proposto por (CULLITY, 1956), o fator de correção por temperatura ou fator de *Debye-Waller* (e^{-2M}) foi obtido da referência (CULLITY, 1956), onde para amostras à base de Fe foi ajustada, a seguinte função:

$$e^{-2M} = 1 - 0,01532 \left(\frac{\text{Sen}\theta}{\lambda} \right) - 0,80094 \left(\frac{\text{Sen}\theta}{\lambda} \right)^2 + 0,486349 \left(\frac{\text{Sen}\theta}{\lambda} \right)^3 - 0,18173 \left(\frac{\text{Sen}\theta}{\lambda} \right)^4 \quad (12)$$

O fator de espalhamento (f) no método por comparação direta foi obtido considerando iguais composições químicas em ambas as fases (Austenita e Martensita- ϵ) para todas as condições de tratamento. Este método de cálculo é o aplicado por (PARDAL, 2004, apud AHMED et al., 1994) na quantificação das fases. O cálculo realizado nesta dissertação é baseado nos valores do fator de espalhamento do Fe, Mn, Si, Cr e Ni para certo ângulo de incidência e um determinado comprimento de onda. Os fatores de espalhamento desses elementos foram obtidos, a partir de uma tabela (CULLITY, 1956).

O valor do fator de espalhamento total de uma fase (Austenita ou Martensita- ϵ) será calculado como a soma dos fatores de espalhamento de cada elemento multiplicado pela

fração em peso presente desse elemento em cada fase (CULLITY, 1956).

4.7 Ensaios Mecânicos

Para avaliar as propriedades mecânicas do aço alto Mn criogênico, foram realizados ensaios mecânicos nas amostras obtidas apenas na condição descrita pela segunda etapa de laminação e solubilização. Foram realizadas medidas de dureza, microdureza, ensaios de tração e ensaios de energia de impacto Charpy na condição do material laminado a quente, solubilizado e arrefecido em água. Os ensaios de Tração e Charpy foram ensaiados em duas temperaturas diferentes, a temperatura ambiente (25°C) e a criogênica (-196°C). Para os ensaios a temperatura criogênica foi fornecido Nitrogênio líquido ao autor deste trabalho pelo Departamento de Física da Universidade Federal do Ceará (UFC).

4.7.1 Medidas de Dureza

As medidas de dureza foram feitas nas condições da liga laminadas e laminadas a quente seguidas de solubilização com resfriamento em água. Foram utilizadas duas amostras em cada condição de deformação (80% e 60%). Os valores de dureza Vickers foram obtidos com carga de 100kgf por 13 segundos e cinco impressões distribuídas por amostra, baseada na norma (ASTM A370-17a). A dureza das ligas modelo de aço foram medidas antes e após o tratamento térmico de solubilização, para avaliarmos a redução nos valores de dureza devido ao tratamento térmico. Equipamento este pertencente ao Laboratório de Ensaios Mecânicos (LEM-UFC). A região escolhida foi a de sentido transversal à direção de corte. Foram obtidas cinco medições por amostra analisada no total de 20 medições.

4.7.2 Medidas de Microdureza

A microdureza foi realizada apenas nas amostras do aço alto Mn laminadas a quente e solubilizadas com resfriamento em água. No ensaio utilizou-se uma amostra por deformação (80% e 60%). A análise foi realizada em um microdurômetro Shimadzu de modelo DUH-W211 pertencente ao Laboratório de Caracterização de Materiais (LACAM-UFC). Os ensaios foram realizados em locais observados no microdurômetro como, por exemplo, regiões de fases diferentes. Foi utilizada uma carga de 980,7 mN em tempo de 15 segundos. A região escolhida foi a de sentido transversal à direção de corte. Foram obtidas

vinte medições para cada amostra no total de 40 medições.

4.7.3 Ensaios de Tração

Os ensaios de tração foram realizados nas chapas do aço alto Mn laminadas a quente e solubilizadas com arrefecimento em água. Foram retirados corpos de provas, seis amostras para cada condição de deformação (80% e 60%). Os corpos de provas foram retirados na direção de laminação, usinados e ensaiados em temperatura ambiente e criogênica (-196°C) de acordo com a norma ASTM E8/E8M – 16a. Os corpos de provas ensaiados possuíam geometrias e dimensões reduzidas com 5 x 10 x 100 mm, conforme a norma ASTM E8/E8M – 16-a. Os ensaios de tração foram realizados no Laboratório de Materiais (LMAT) do Instituto Federal do Ceará IFCE-Campus Maracanaú. Foi utilizada uma máquina universal de ensaios, marca Time, modelo WDW 300E, de 30 Toneladas. Os ensaios foram realizados a uma velocidade (deslocamento do travessão) de 1mm/minuto, a uma temperatura de (25°C) no ensaio ambiente e a (-196°C) no ensaio em temperatura criogênica.

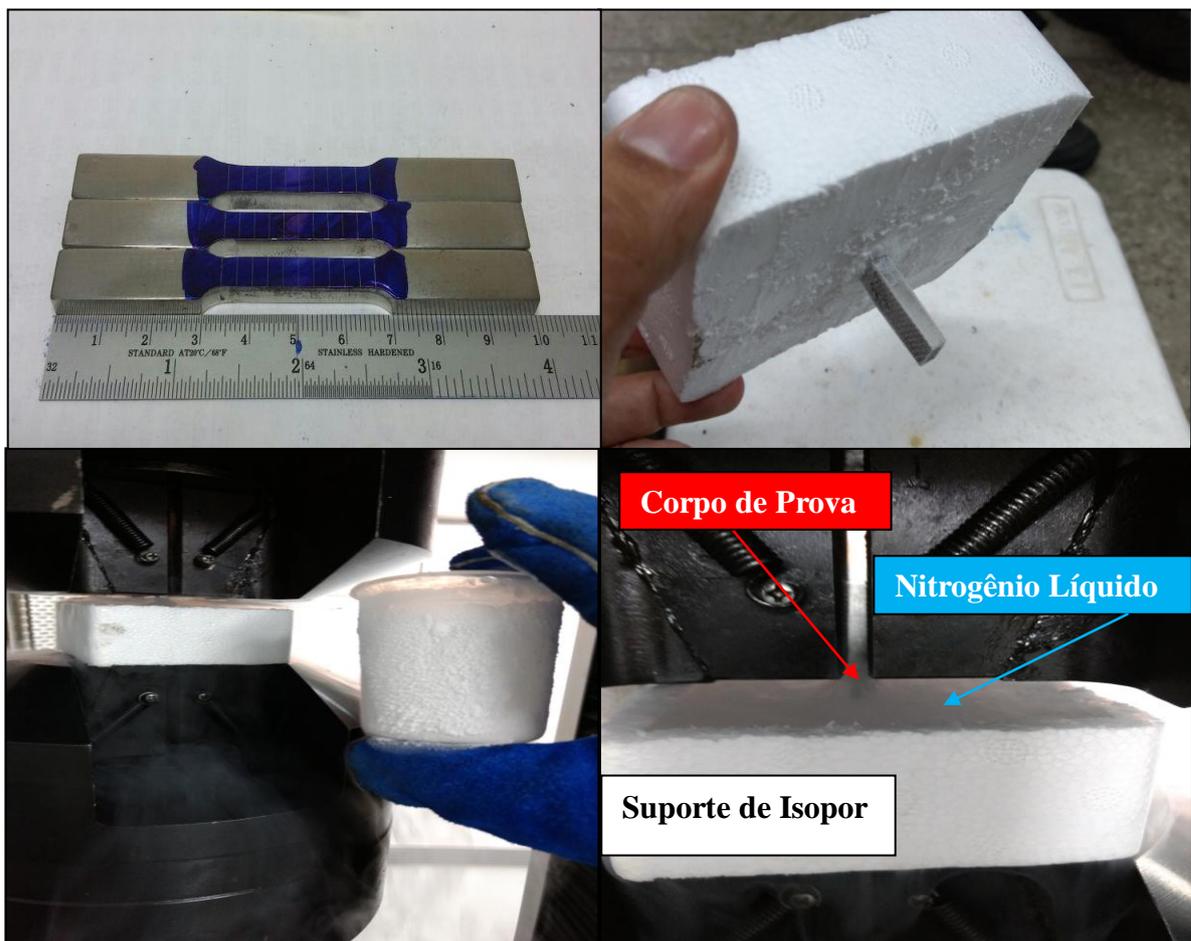
Para os ensaios de tração a temperatura criogênica foi criado um suporte em isopor para o controle da temperatura a (-196°C), e utilizou-se de Nitrogênio líquido para se chegar a essa temperatura. Os corpos de prova foram posicionados atravessando o suporte de isopor através de um orifício menor do que a espessura da área útil do corpo de prova. Para que não houvesse vazamento de nitrogênio líquido para a máquina de tração foi necessário vedar os espaços entre o isopor e o corpo de prova com silicone.

As regiões úteis dos corpos de provas eram mantidas submersas em Nitrogênio líquido por um tempo de aproximadamente 10 minutos antes do início do ensaio. Esta etapa se fez necessária para que ocorresse a homogeneização da temperatura na região útil do corpo de prova. Durante todo o ensaio a reposição do Nitrogênio líquido se fez necessária para que fosse mantida a temperatura criogênica no interior do suporte de isopor onde se encontrava o corpo de prova. Nos ensaios de tração, mede-se a variação do comprimento em função da carga aplicada e como resultando obtém-se um gráfico relacionando a carga em função do alongamento resultante.

A uniformidade da deformação permite obter informações mais precisas da variação de comprimento em função da tensão aplicada e é representada graficamente por meio da curva tensão versus deformação. Antes da realização dos ensaios de tração, os corpos de prova foram pintados e traçados utilizando um traçador de altura, disponibilizado pelo Laboratório de Metrologia (LMET) do Instituto Federal do Ceará IFCE-Campus Maracanaú.

Posteriormente foi medido o comprimento final e calculado a deformação após os ensaios de tração. As superfícies de fratura dos corpos de prova dos ensaios de tração foram analisadas por microscopia eletrônica de varredura, com o objetivo de caracterizar o modo de fratura da liga em estudo. Foram determinadas as principais propriedades mecânicas da liga Fe27Mn1Si, em cada deformação, através da construção da curva tensão versus deformação obtida pelo ensaio de tração. Além da curva tensão versus deformação de engenharia, foi plotada também a curva de tensão versus deformação verdadeira. Através das curvas foram determinados os valores do limite de escoamento, do limite de resistência e do alongamento percentual (deformação) dos corpos de prova. O alongamento percentual foi obtido medindo o comprimento final através da marcação nos corpos de prova. A marcação foi realizada por um marcador de precisão, equipamento este pertencente ao Laboratório de Metrologia (LMET) do Instituto federal do Ceará – Campus Maracanaú. Os corpos de prova, o suporte criado pelo autor, e o ensaio de tração criogênica estão ilustrados na Figura 21.

Figura 21 — Ensaio de tração criogênica.



Fonte: o autor.

4.7.4 Ensaio de Energia de Impacto Charpy

Os ensaios de energia de impacto Charpy foram realizados nas chapas do aço alto Mn laminadas a quente e solubilizadas com arrefecimento em água. Foram retirados corpos de provas, seis amostras para cada condição de deformação.

Os corpos de provas foram retirados na direção de laminação, usinados e ensaiados em temperatura ambiente e criogênica de acordo com a norma ASTM E23 – 16b. O entalhe dos corpos de prova de impacto Charpy foi confeccionado em uma brochadeira automática disponível no Laboratório de Pesquisa e Tecnologia em Soldagem (LPTS) da Universidade Federal do Ceará.

Os ensaios foram realizados no Laboratório de Ensaio Mecânicos (LEM) do Instituto Federal do Ceará – Campus Fortaleza. O equipamento utilizado nos ensaios de impacto Charpy possuía um martelo de 300 J. Os corpos de provas ensaiados possuíam geometrias e dimensões reduzidas com 5 x 10 x 55 mm, conforme a norma ASTM E23 – 16b. Os ensaios de energia de impacto Charpy foram ensaiados a temperatura ambiente e criogênica.

Para a temperatura criogênica foi utilizado um isopor e os corpos de prova de Charpy ficaram submersos por um período de no mínimo 5 minutos antes do ensaio, para homogeneização dos corpos de prova segundo a norma ASTM E23 – 16b. Outro procedimento previsto na mesma norma é que os corpos de prova retirados do isopor (Temperatura $\cong -196^{\circ}\text{C}$) devem ser ensaiados em até 5 segundos, caso contrário, ocorrerá um grande aumento de temperatura, invalidando o ensaio. Assim deve-se repetir o procedimento do início.

Preliminar à realização dos ensaios foi verificado o nivelamento do equipamento de ensaio Charpy - V, e a calibração descrita na norma ASTM E23 – 16b. Após a realização dos ensaios as superfícies fraturadas dos corpos de provas rompidos foram submetidas a um jato de água, depois álcool, e secadas com um soprador para evitar a oxidação. Após esses procedimentos os corpos de prova rompidos foram submetidos à análise da fractografia utilizando o MEV.

Os valores registrados de absorção de energia foram tabelados para associação com outras propriedades do material em estudo. Na Figura 22 estão ilustradas as imagens dos corpos de prova, equipamentos utilizados e do ensaio de energia de impacto Charpy realizado.

Figura 22 — Corpos de prova e ensaio de energia de impacto Charpy.



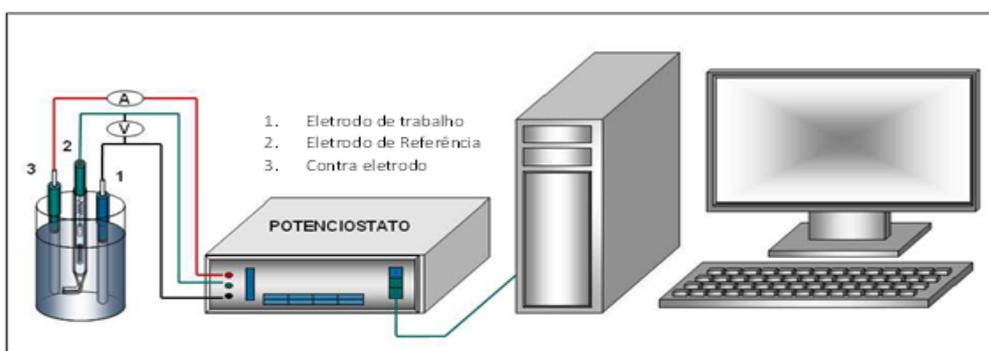
Fonte: o autor.

4.8 Ensaios de Corrosão

As medidas eletroquímicas foram feitas no Laboratório de Pesquisa em Corrosão (LPC) da Universidade Federal do Ceará (UFC), utilizando o potenciostato/galvanostato Autolab PGSTAT 302N da *Metrohm*®, controlado pelo programa NOVA® para aquisição e tratamento dos dados. As técnicas utilizadas foram a de Potencial de Circuito Aberto (OCP), Polarização Linear Anódica e Catódica. Uma célula convencional de três eletrodos, um de referência, um de trabalho e um contra eletrodo, onde o eletrodo de referência foi o de Ag(s) /AgCl (s) /Cl-(aq) (KCL saturado), o contra eletrodo é uma placa de platina com área geométrica quadrangular de 150 mm² aproximadamente, e os eletrodos de trabalho foram feitos com as amostras do aço alto teor de Manganês, laminado e solubilizado com

resfriamento em água. Antes dos ensaios, foi fixada a área exposta das amostras de aproximadamente 30mm^2 , com aplicação de esmalte. As medidas foram realizadas em temperatura ambiente e dentro de uma gaiola de Faraday, os ensaios de OCP foram realizados pela imersão do eletrodo de trabalho dentro da solução eletrólito durante 1 hora. As curvas de polarização linear foram obtidas em uma faixa de potencial de $\pm 300\text{ mV}$ em torno do potencial de circuito aberto com velocidade de varredura de 1 mV/s , terminando quando atingisse 1 mA de corrente. A ilustração dos equipamentos utilizados no ensaio pode ser observada na Figura 23.

Figura 23 — Ilustração dos equipamentos empregados nos ensaio eletroquímicos.



Fonte: MARTINEZ, (2008).

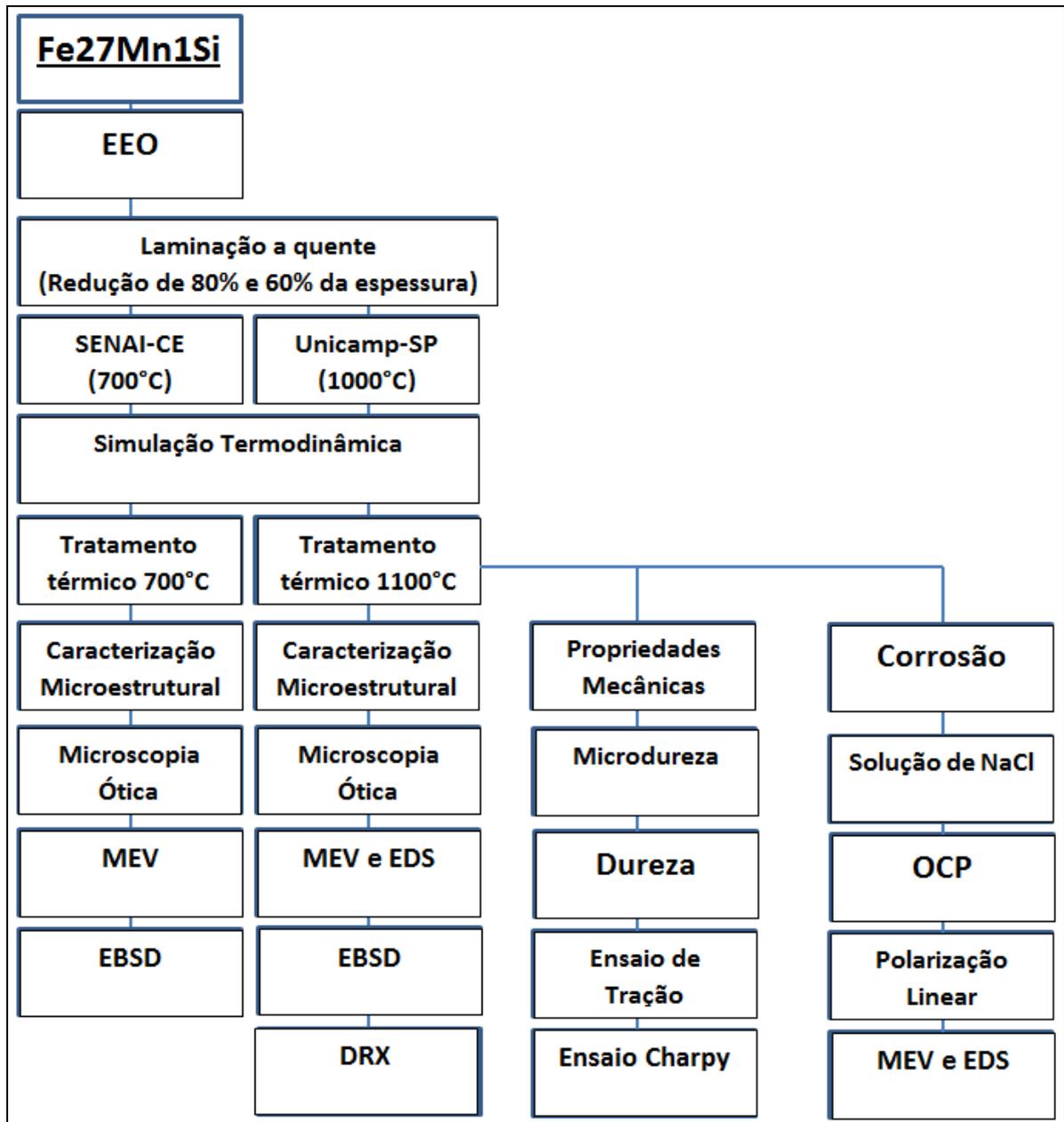
Para a montagem dos eletrodos de trabalho, foram cortadas em triplicatas, três amostras retangulares de cada uma das condições do aço Alto Mn (deformado 80%, deformado 60%), depois as amostras foram prensadas com um fio de cobre e colocadas dentro de um cano de PVC (policloreto de polivinila), para fazer a montagem com resina epóxi.

Antes das medidas eletroquímicas, os corpos de prova foram lixados com lixas de carvão de Silício (SiC) com granulação 100, 220, 340, 400 mesh, seguindo, em sequência, de lavagem com água destilada, de lavagem com etanol para desengordurar e uso de jato de ar quente para secar a superfície. Antes dos ensaios, foi fixada a área exposta das amostras de aproximadamente 30mm^2 , com aplicação de esmalte.

Foi usada uma solução eletrólito de NaCl com o objetivo de obter as curvas desejadas, partindo de $0,6\text{M}$ de NaCl, devido a recomendações encontradas na literatura para simular as condições de salinidade nas áreas marinhas onde normalmente estão os tanques ou navios construídos com estes materiais. Após os testes de corrosão, foram feitas micrografias no MEV e EDS, para observar os produtos de corrosão.

Um fluxograma das etapas realizadas neste trabalho esta presente na Figura 24.

Figura 24 — Fluxograma de etapas da pesquisa.



Fonte: o autor.

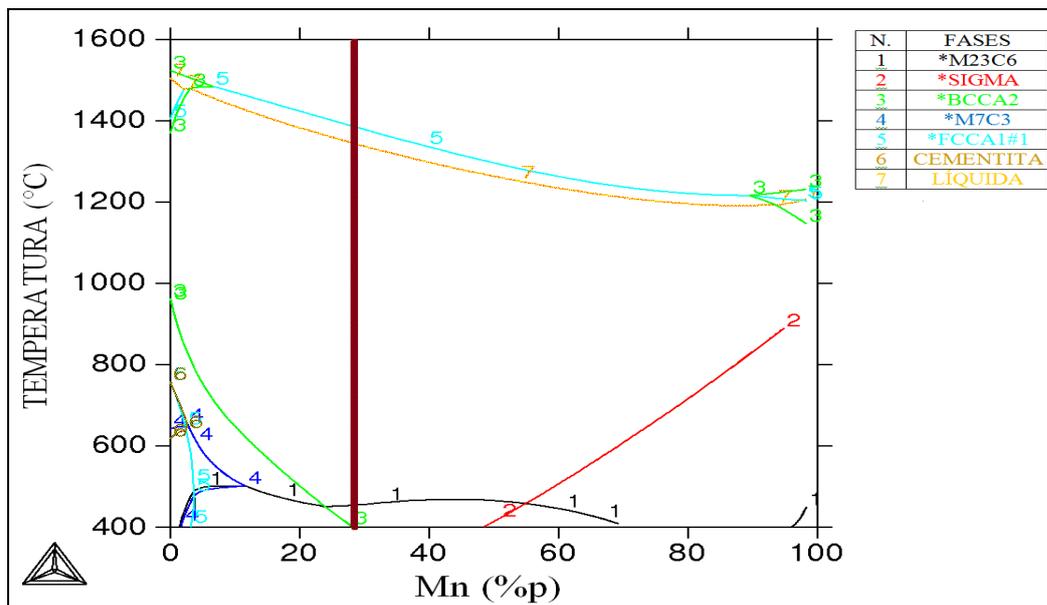
5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Neste capítulo são apresentados e analisados os resultados dos procedimentos experimentais que foram utilizados para atingir os objetivos deste trabalho.

5.1 Análise Termodinâmica do Sistema Fe-Mn-Si

A partir da composição química (Tabela 3) da liga modelo de aço alto Manganês desenvolvido, foram plotados diagramas de fases para um sistema em equilíbrio, utilizando o programa *Thermo-Calc*®. A Figura 25 apresenta o diagrama de equilíbrio de fases para o sistema FeMnSi.

Figura 25 — Diagrama de fases do Sistema FeMnSi. A linha marrom representa a composição da liga Fe27Mn1Si no diagrama.

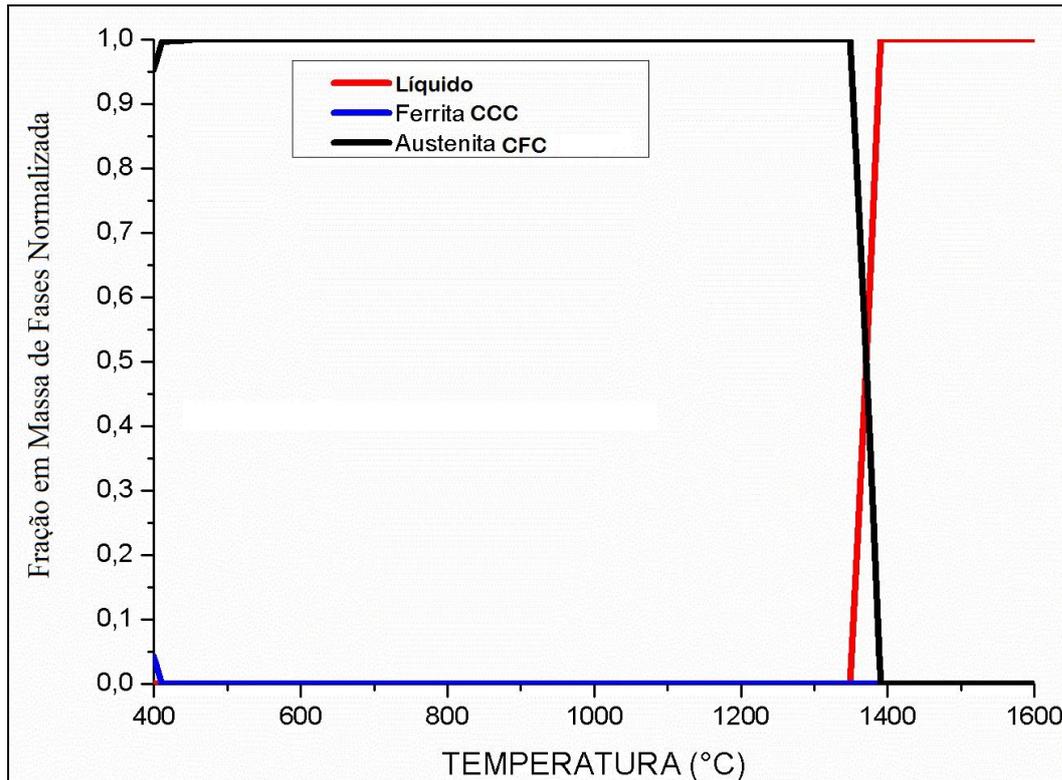


Fonte: o autor.

O diagrama apresenta um campo austenítico bem amplo. Para a composição de Mn entre (27-50 %p) e temperatura variando de (\cong 500-1380 °C) só existe a fase austenítica. Já a linha marrom representa a composição do aço alto Mn em estudo. De acordo com o diagrama, para evitar fases indesejáveis deve-se utilizar uma temperatura de solubilização superior a 400°C, de acordo com o diagrama do sistema Fe-Mn-Si.

Utilizando-se da composição química (Tabela 3) do aço alto Manganês pesquisado foi possível também plotar o diagrama de fração em massa de fases presentes no equilíbrio. Pode-se observar o gráfico na Figura 26.

Figura 26 — Gráfico de fração em massa de fase com o aumento da temperatura do aço Fe27Mn-1Si.



Fonte: o autor.

Pelo diagrama de fração em massa de fases obtido pelo *software Thermo-Calc®* para o aço Fe27Mn1Si ilustrado na Figura 26, pode-se observar que o aço apresenta um grande campo austenítico, pois após a temperatura de 430°C aproximadamente temos apenas a fase Austenita CFC, acima dessa temperatura não foi apresentada nenhuma fração em massa de outras fases no equilíbrio. Pode-se confirmar então o efeito provocado pelo altíssimo teor de Mn da liga, provocando um extenso campo austenítico iniciado em aproximadamente 430°C.

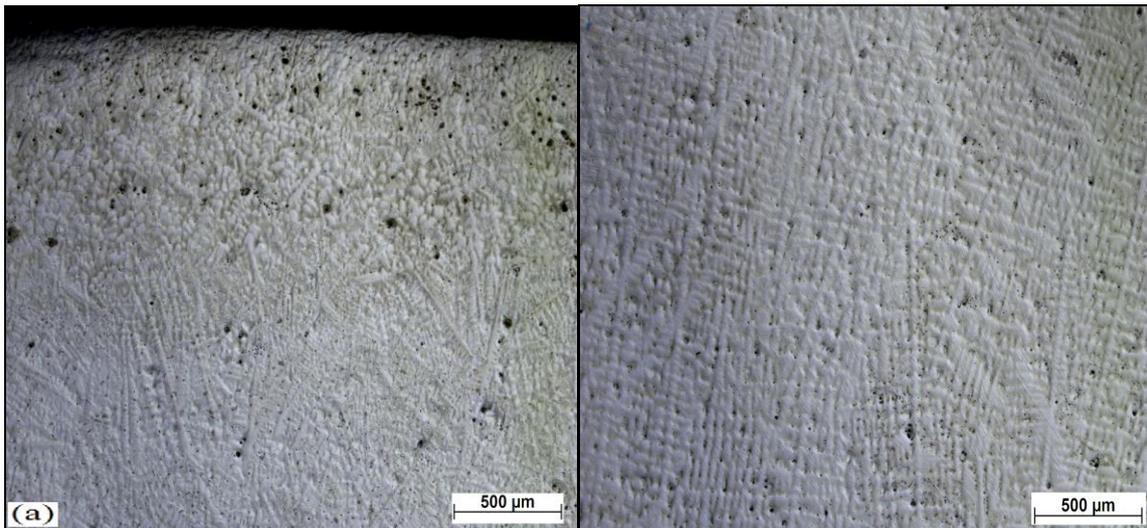
5.2 Caracterização Microestrutural – Primeira Etapa

A microestrutura do aço alto Mn com aplicações criogênicas, como recebido e laminado no SENAI-CE foi caracterizada por microscopia ótica (MO), microscopia eletrônica de varredura (MEV) e EBSD (*Electron backscatter diffraction*).

5.2.1 Microscopia Ótica

A Figura 27 apresenta micrografias do aço Fe27Mn1Si em seu estado bruto de fusão onde pode ser observada apenas uma estrutura dendrítica com diferenças microestruturais entre a borda e o centro da amostra.

Figura 27 — Micrografias da amostra em seu estado bruto de fusão. (a) borda e (b) centro da amostra.



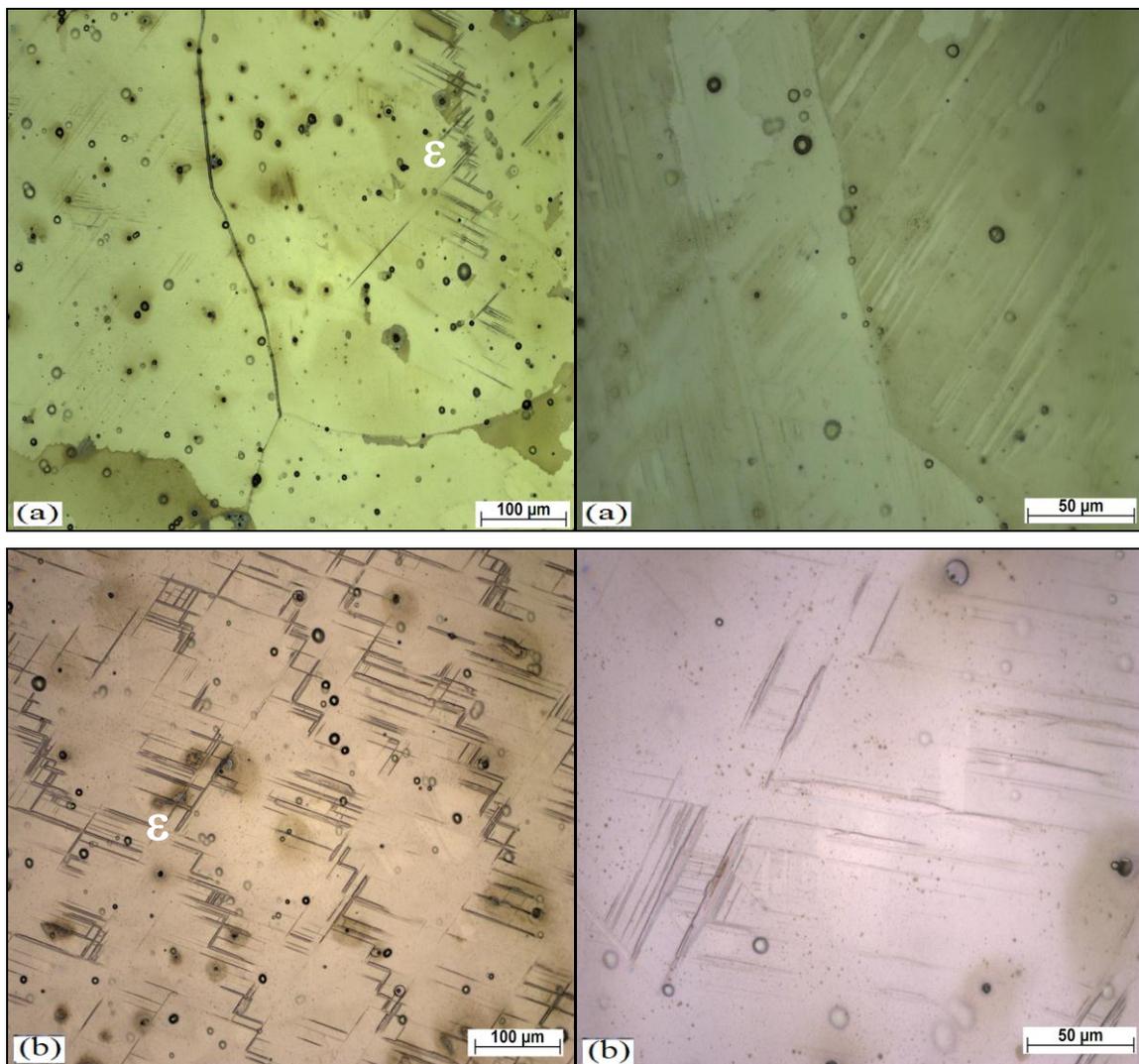
Fonte: o autor.

A diferença de microestrutura entre a borda e o centro da amostra é devido ao processo de fundição centrífuga em formato de tubo de parede grossa onde as bordas sofreram um resfriamento mais rápido, devido ao jato de água que é aplicado durante o resfriamento do fundido. Consequentemente teve uma morfologia de dendritas com espaços interdendríticos bem pequenos, o que não ocorreu na microestrutura mais interna da parede do tubo que sofreu resfriamento mais lento e solidificou com dendritas bem espaçadas e alongadas deixando bem claro a direção de solidificação. Essa estrutura dendrítica é prejudicial para as propriedades mecânicas que se busca encontrar no material pesquisado neste trabalho.

Logo se fez necessário o tratamento mecânico seguido de um tratamento térmico, visando à melhora das propriedades mecânicas da liga. As micrografias apresentadas na Figura 28 apresentam os efeitos do tratamento térmico de solubilização nas amostras do aço alto Mn.

As amostras sem deformação e tratadas termicamente a 700°C apresentaram uma microestrutura com grãos austeníticos bem grandes. Com aumento de 200x só identifica-se três grãos com contornos bem finos, possivelmente contornos de baixo ângulo.

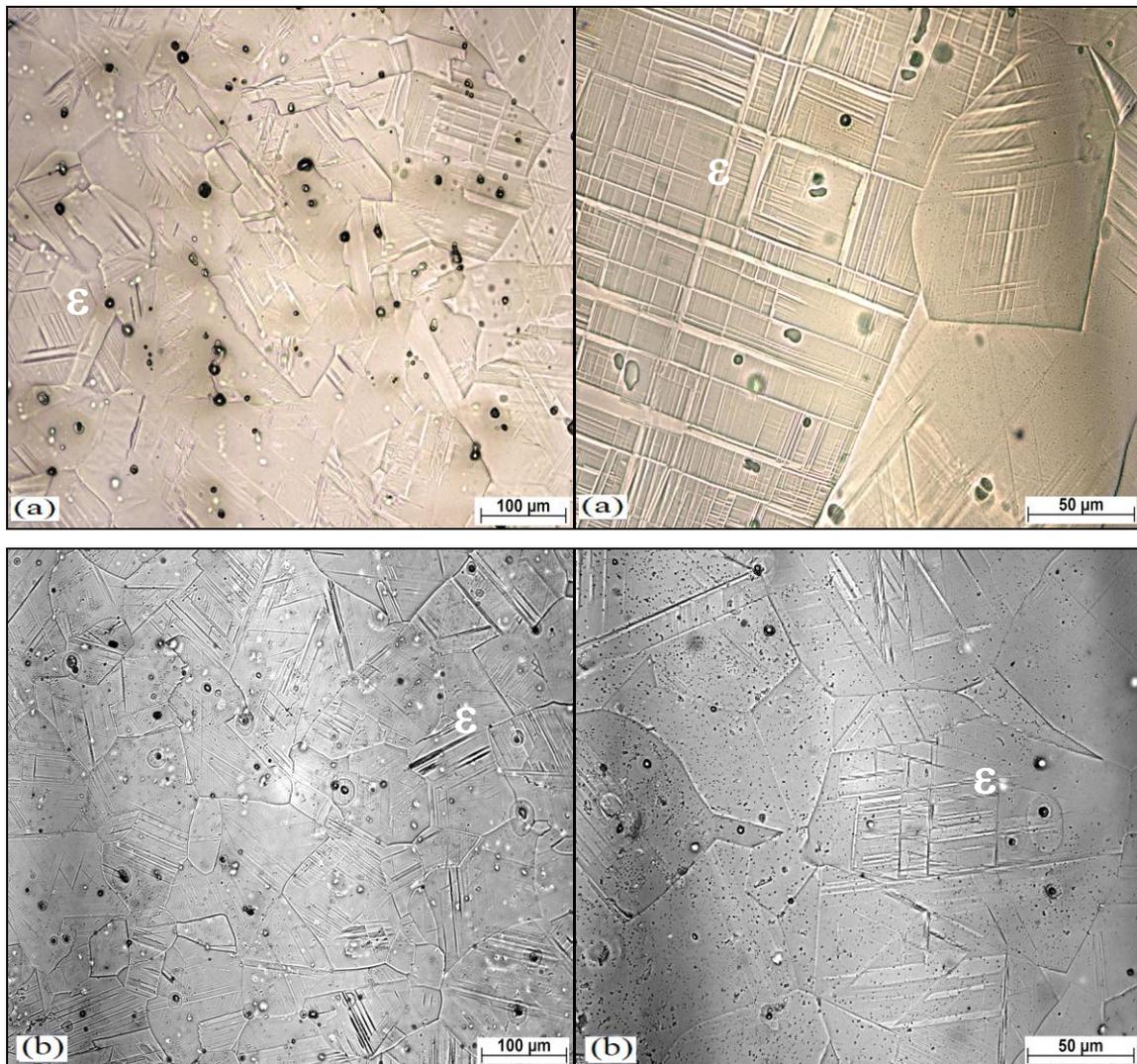
Figura 28 — Micrografias da amostra solubilizada a: (a) 700C° (b) 900C°. Aumento de 200x e 500x.



Fonte: o autor.

É possível observar também a Martensita- ϵ e porosidades oriundas do processo de fundição. Na amostra solubilizada a 900°C pode-se afirmar que houve o aumento ainda maior dos grãos com o aumento da temperatura. Não foi possível identificar nenhum grão nos dois aumentos (200x e 500x) em que as micrografias foram obtidas. Pode-se observar a Martensita- ϵ e porosidades oriundas do processo de fundição na micrografia da amostra deformada 60% (Figura 29(a)), pode-se identificar a presença de grãos poligonais austeníticos com porosidades e a fase Martensita- ϵ nas amostras deformada 60%.

Figura 29 — Micrografias da amostra laminada/solubilizada a 700°C: (a) 60% deformada e (b) 80% deformada. Aumento de 200x e 500x.



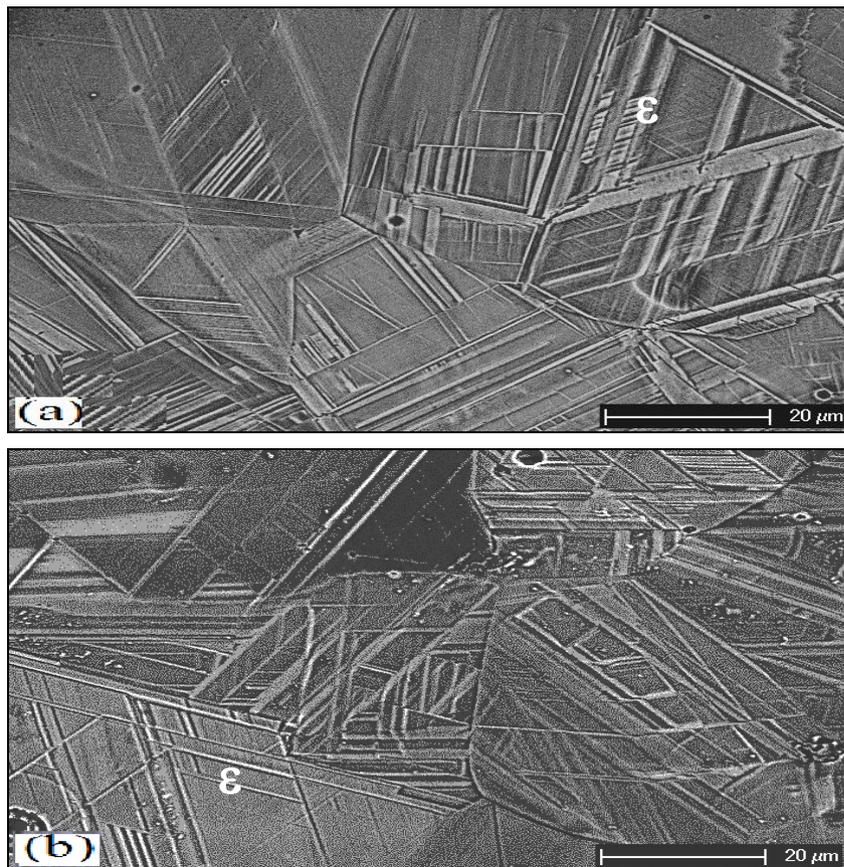
Fonte: o autor.

Já na micrografia da Figura 29 (b), deformada 80%, apresenta contornos de grãos bem definidos com grãos menores do que na amostra deformada 60%, pois a amostra teve uma deformação maior, com possíveis presenças de macla térmicas, oriundas do tratamento térmico no qual as amostras foram submetidas e Martensita- ϵ .

5.2.2 Microscopia Eletrônica de Varredura

A Figura 30 (a) apresenta micrografia obtida no MEV da amostra deformada 60%, com posterior solubilização e arrefecimento em água.

Figura 30 — Micrografias MEV, modo BSE da amostra laminada/solubilizada a 700°C: (a) 60% deformada e (b) 80% deformada. Aumento de 3000x.



Fonte: o autor.

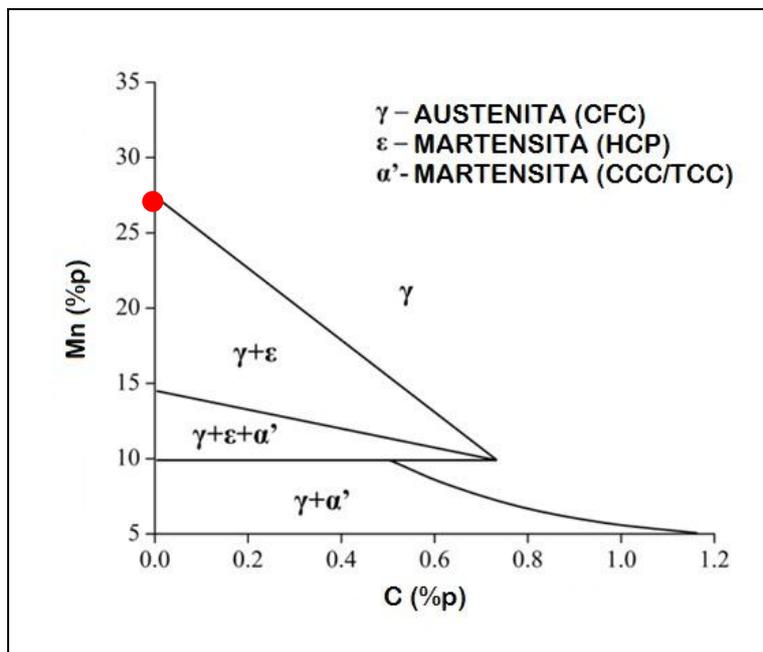
Observa-se uma microestrutura bem similar com encontrada na literatura para uma liga FeMn, pode-se identificar a presença de grãos poligonais austeníticos com

porosidades e presença de Martensita- ϵ nas amostras deformada 60%. Já na micrografia da Figura 30 (b) para amostra deformada 80% são observados contornos de grãos bem definidos com grãos menores do que na amostra deformada 60%, maclas oriundas do tratamento térmico e Martensita- ϵ .

5.2.3 EBSD (*Electron backscatter diffraction*)

A técnica de EBSD foi de grande importância para a identificação das fases presentes nas amostras. Com a identificação das fases pode-se confirmar a posição da liga no diagrama de Schumann. Na Figura 31 (ponto vermelho) a composição da liga em estudo fica em um campo onde coexistem as fases Austenita e Martensita- ϵ .

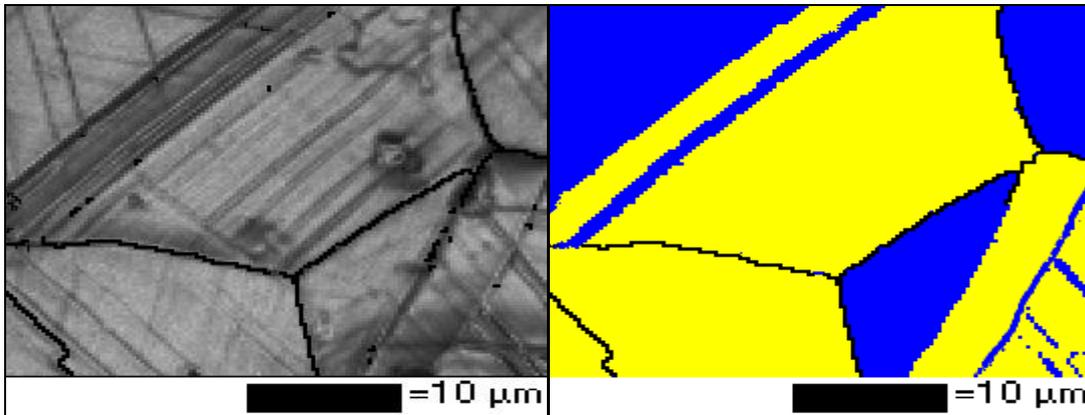
Figura 31 — Diagrama de fases metaestável do sistema Fe-Mn-C, para ligas de Fe-Mn-C resfriadas até à temperatura ambiente, após aquecimento a 950 ° C. Posicionamento da Liga em estudo.



Fonte: SCHUMANN, (1972).

As imagens da Figura 32 obtidas pela técnica de EBSD apresentam contornos de grãos bem definidos, imagem (a) apresenta imagem com bandas de contraste e na (b) grãos recristalizados na cor azul e não recristalizados em amarelo.

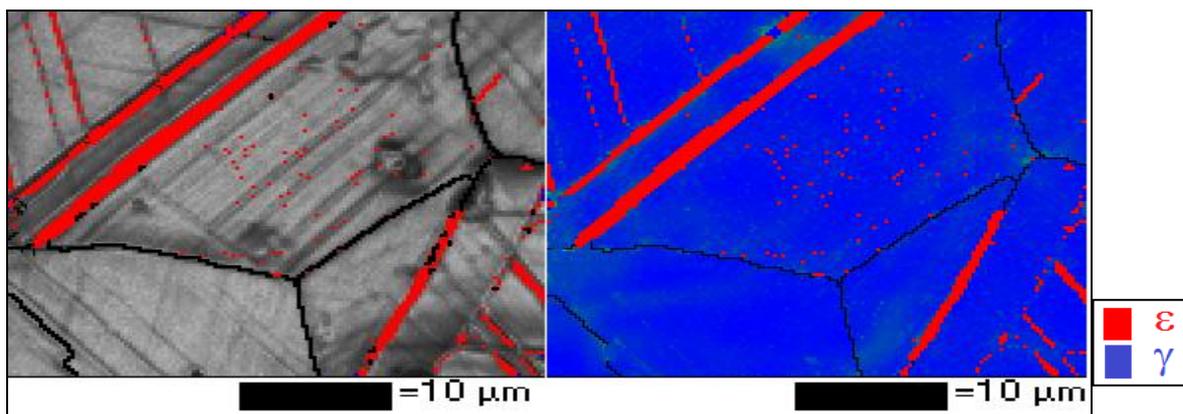
Figura 32 — Mapas EBSD da amostra laminada/solubilizada a 700°C, 80% deformada. Aumento de 5000x. (a) bandas de contraste, (b) fração recristalizada.



Fonte: o autor.

As imagens da Figura 33 obtidas pela técnica de EBSD, também apresentam contornos de grãos bem definidos, na cor vermelho a fase Martensita- ϵ e na cor azul a Austenita. Pontos em outras cores são pontos não identificados pela técnica.

Figura 33 — Mapas EBSD da amostra laminada/solubilizada a 700°C, 80% deformada. Aumento de 5000x. Martensita- ϵ em vermelho. Austenita em azul.



Fonte: o autor.

5.3 Caracterização Microestrutural – Segunda Etapa

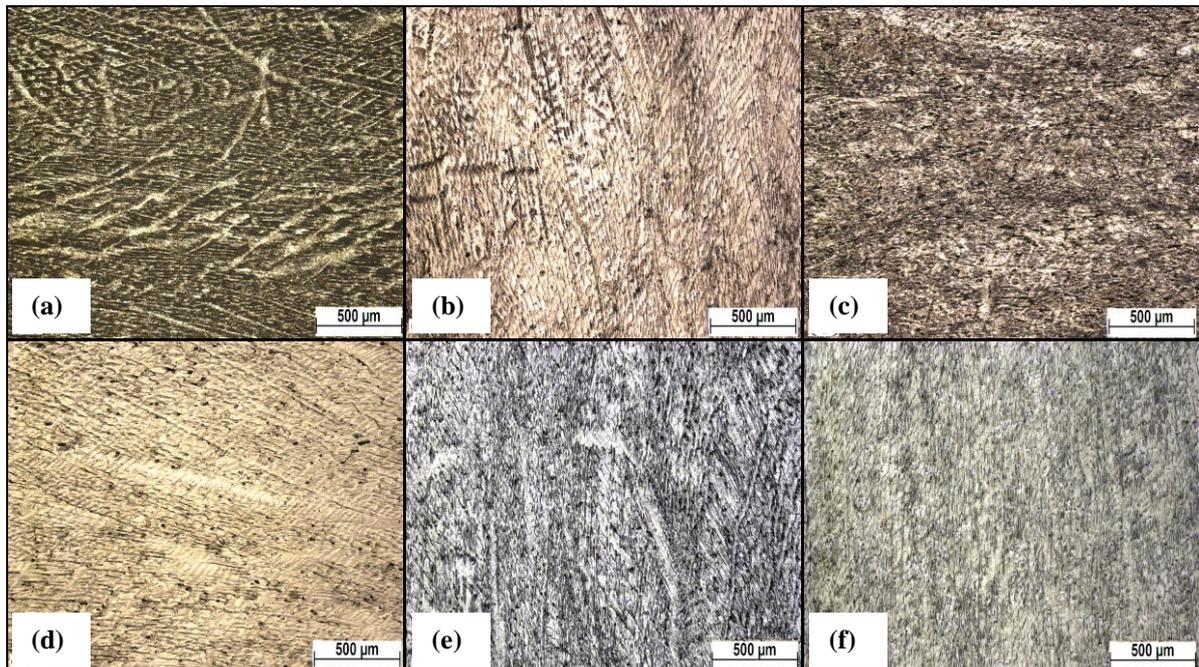
A microestrutura do aço alto Mn com aplicações criogênicas laminado em um laminador piloto da Unicamp-SP com reduções de 60% e 80% na espessura foram caracterizadas por microscopia ótica (MO), microscopia eletrônica de varredura (MEV),

espectroscopia de energia dispersiva de raios-X (EDS), EBSD (*Electron backscatter diffraction*) e difração de raios-X (DRX).

5.3.1 Microscopia Ótica

A Figura 34 apresenta micrografias das amostras laminadas a quente (Temperatura= 1000°C) com redução de 80% e 60% da espessura e solubilizadas em três temperaturas diferentes seguido de resfriamento em água. Os tipos de tratamentos foram feitos com a intenção de analisar qual microestrutura iria nos fornecer as melhores propriedades mecânicas.

Figura 34 — Micrografias das amostras laminadas 80% deformadas/solubilizadas a (a) 800°C, (b) 900°C e (c) 1000°C. 60% deformadas/solubilizadas a (d) 800°C, (e) 900°C e (f) 1000°C. Aumento de 50x.

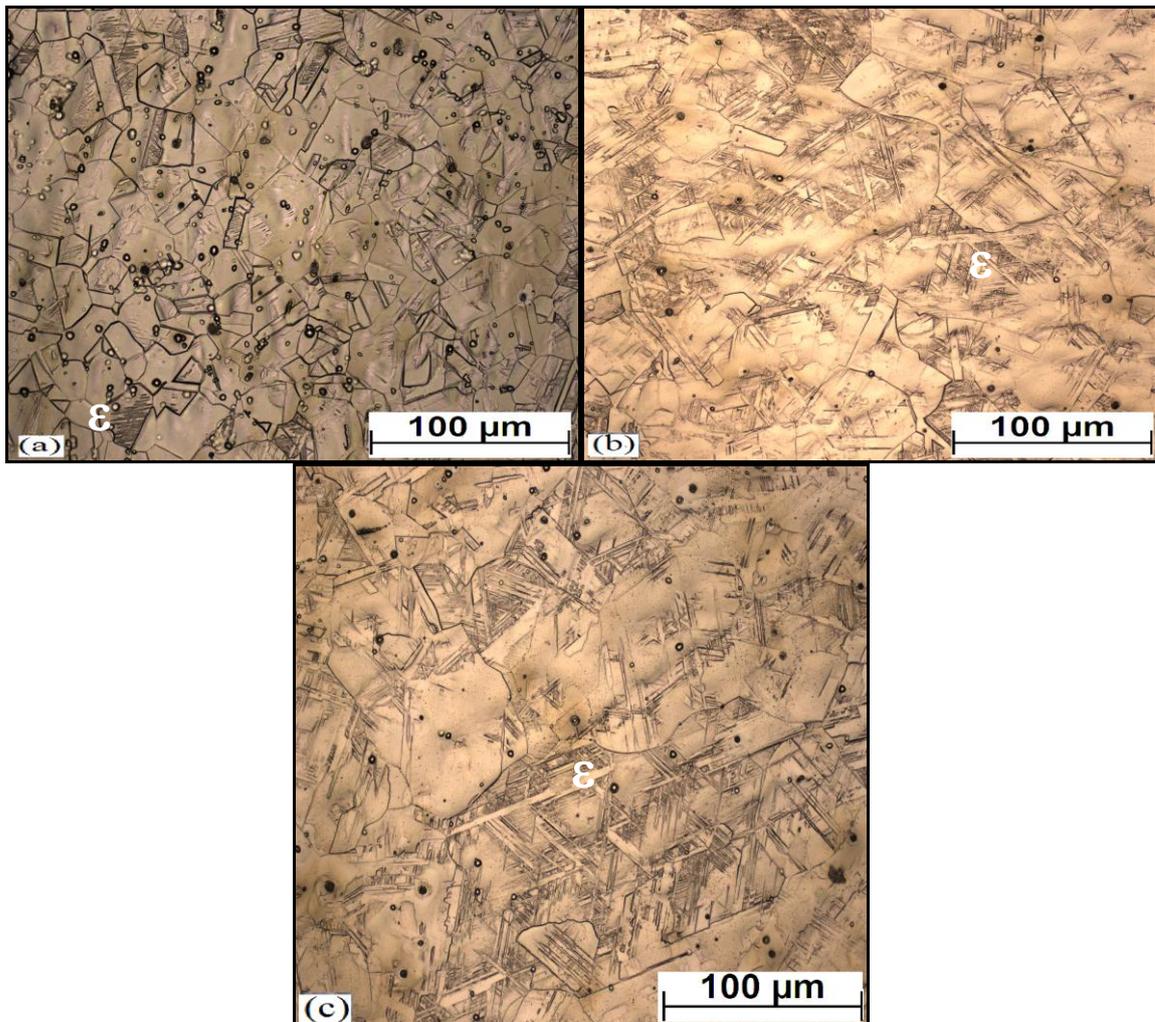


Fonte: o autor.

Na Figura 34 nem a laminação em um laminador de grande porte (com cilindros maiores) nem o tratamento térmico de solubilização abaixo da temperatura de 1100°C com resfriamento em água foram suficiente para romper a microestrutura dendrítica. Apenas na temperatura de 1100°C por um tempo de 3600s, para a amostra 80% deformada, e 5400s, para a amostra 60% deformada foi possível quebrar a estrutura dendrítica. As micrografias obtidas

em microscópio óptico de três amostras 80% deformadas após diferentes resfriamentos a partir de 1100°C podem ser observadas na Figura 35.

Figura 35 — Micrografias das amostras laminadas a quente 80% deformadas/solubilizadas com resfriamento em (a) água, (b) ar e (c) forno. Aumento de 200x.



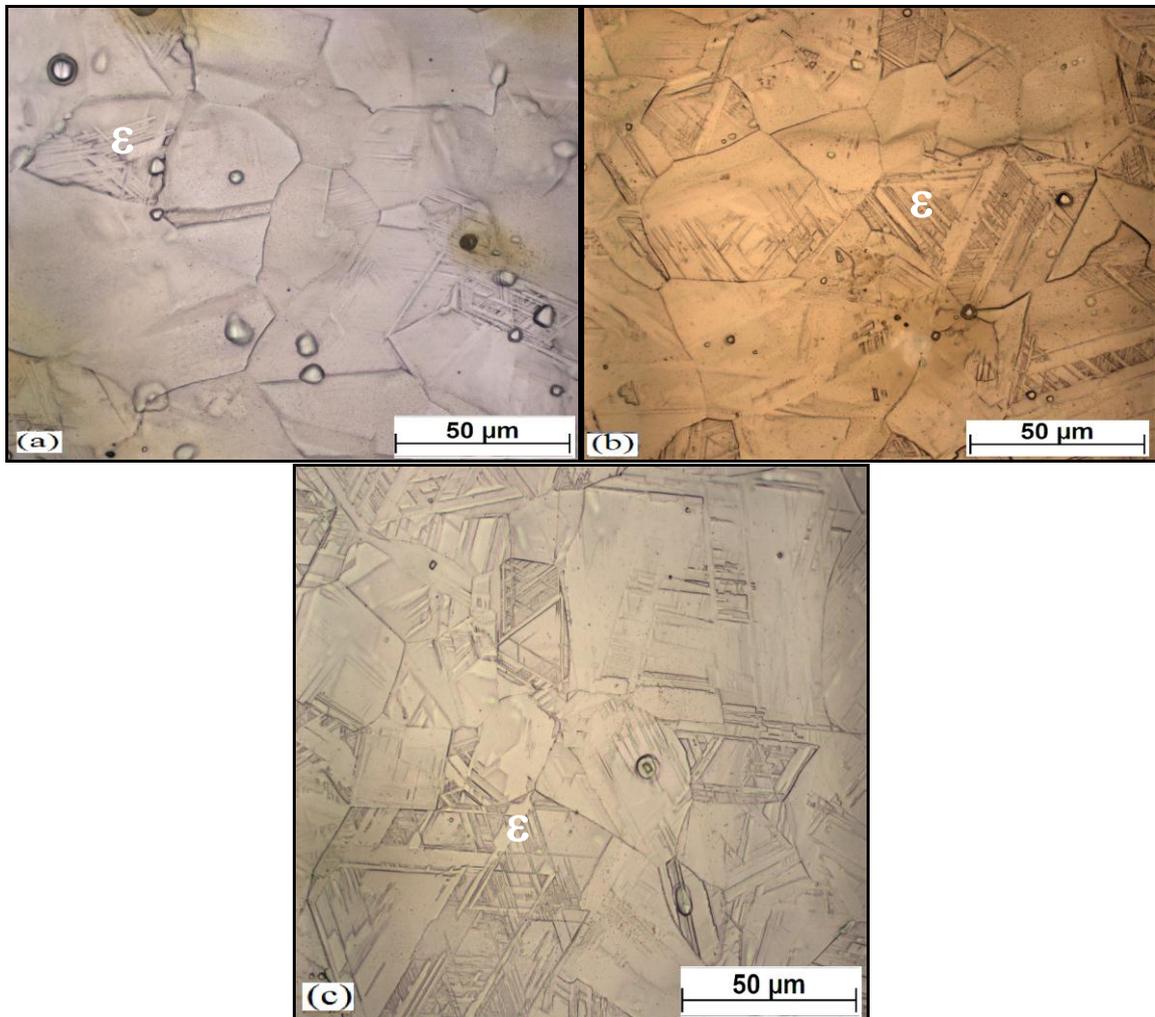
Fonte: o autor.

Observando as microestruturas presentes na Figura 35, pode-se observar que houve um aumento de Martensita- ϵ nas amostras resfriadas ao ar e ao forno. No resfriamento mais lento pode-se observar um aumento no tamanho dos grãos. Pode-se observar as maclas oriundas do tratamento térmico (*Annealing Twins*) que diferem das maclas oriundas da alta deformação. Pode-se afirmar que é comum em alguns metais CFC (estrutura do material em estudo) a presença de maclas oriundas do tratamento térmico.

Na Figura 36 é possível observar com maior riqueza de detalhes a superfície das

amostras com o aumento de 500x.

Figura 36 — Micrografias das amostras laminadas a quente 80% deformadas/solubilizadas com resfriamento em (a) água, (b) ar e (c) forno. Aumento de 500x.



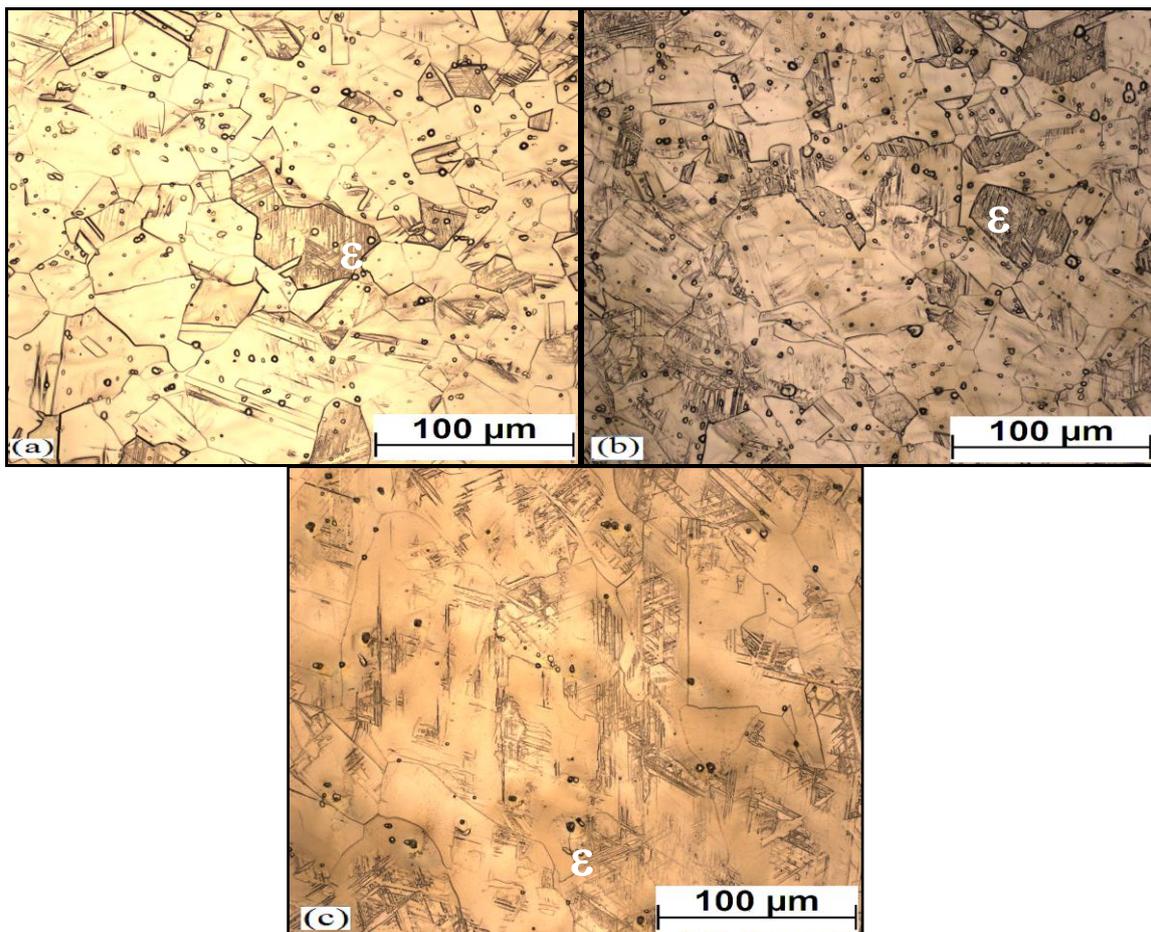
Fonte: o autor.

De modo diferente das maclas de deformação, as maclas de recozimento não ocorrem por cisalhamento, mas como irregularidades no crescimento de grãos isentos de deformação a partir de grãos deformados. Nos metais CFC, o contorno da macla é da família (111), e uma macla se inicia quando um plano (111) se ajusta ao plano subjacente segundo uma configuração local do tipo HC, em lugar da configuração continuar CFC.

Uma grande velocidade de contornos de grãos (no resfriamento rápido) favorece a formação de maclas de recozimento porque as falhas de crescimento no tratamento térmico, que são responsáveis pela formação de maclas, são então mais frequentes. Naturalmente, uma baixa energia de falha de empilhamento também favorece a formação de maclas oriundas do

tratamento térmico (*Annealing Twins*), uma vez que as falhas de crescimento são mais fáceis de acontecer (CALLISTER, 2008; RATH *et al.*, 2000). Na Figura 37 e 38 estão as micrografias das amostras 60% deformadas/solubilizadas com três diferentes tipos de resfriamento e em dois aumentos.

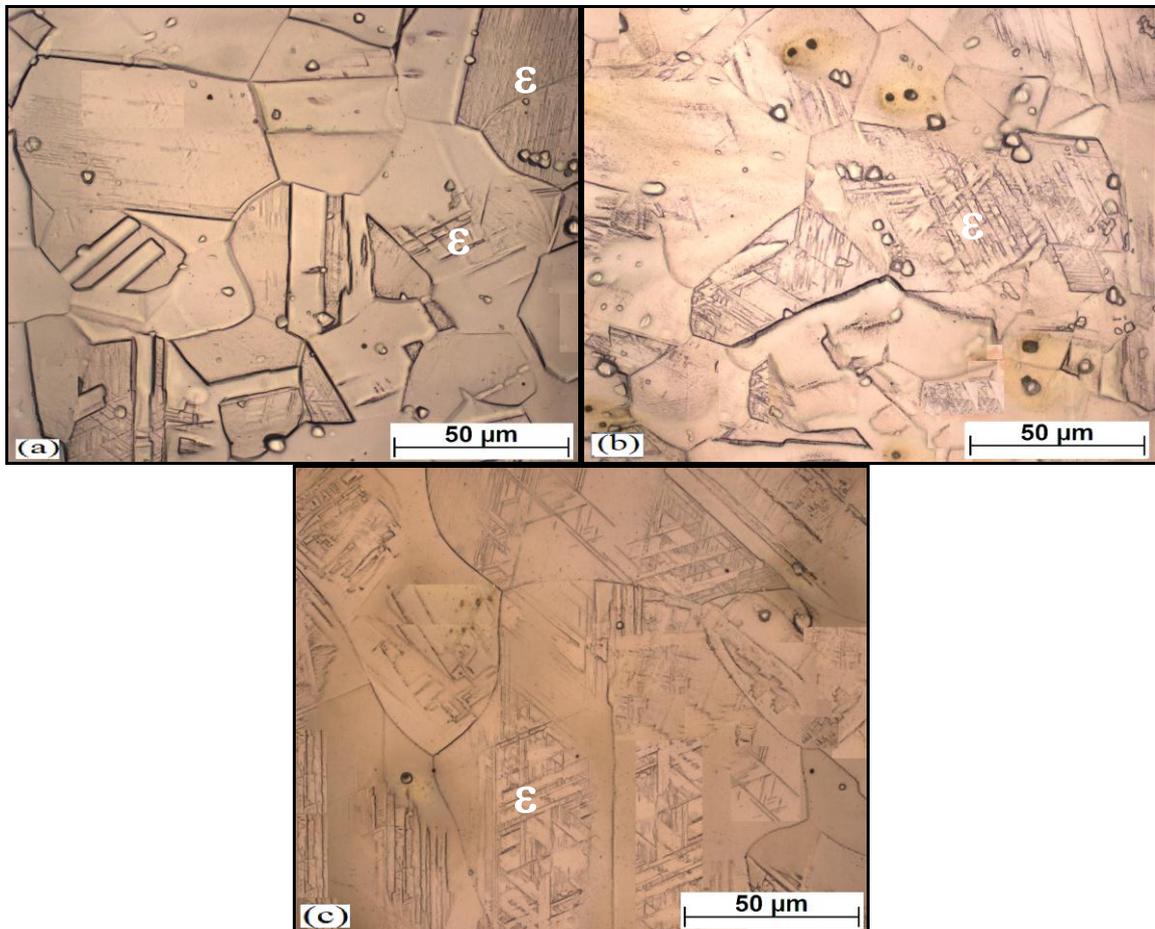
Figura 37 — Micrografias das amostras laminadas a quente 60% deformadas/solubilizadas com resfriamento em (a) água, (b) ar e (c) forno. Aumento de 200x.



Fonte: o autor.

Pode-se observar na Figura 37 a fase Martensita- ϵ e maclas oriundas do tratamento térmico (*Annealing Twins*). Outra observação é sobre as microporosidades, que tiveram origem no processo de fundição e se apresentam em grande número. Os microporos presentes na amostra apresentam oxidação (região amarelada ao redor das porosidades) que ocorre durante a preparação metalográfica das amostras.

Figura 38 — Micrografias das amostras laminadas a quente 60% deformadas/solubilizadas com resfriamento em (a) água, (b) ar e (c) forno. Aumento de 500x.



Fonte: o autor.

Na Figura 38 pode-se observar a fase Martensita ϵ , grãos sem a presença de Martensita- ϵ , e maclas. Microporosidades também estão presentes nas amostras menos deformadas junto com a oxidação (região amarelada ao redor das porosidades) que acontece durante a preparação metalográfica das amostras. Quando as porosidades aparecem com uma região branca, ou verde clara, é porque a alumina utilizada durante a fase de polimento na preparação metalográfica se instalou no local. A alumina preenche alguns microporos. Podem-se observar também manchas originadas durante o polimento eletrolítico.

Após as análises por microscopia ótica, foram calculados os tamanhos de grãos para todas as condições experimentais, como se pode observar na Tabela 6. O método utilizado foi o da medição dos interceptos de acordo com a norma ASTM E112-13. A quantificação de energia de falha de empilhamento foi calculada pelo modelo matemático termodinâmico proposto e utilizado pelo autor (ALLAIN *et al.*, 2004,) para o sistema Fe-Mn

e FeMnC (DUMAY et al., 2008). Foram utilizados valores de energia livre, composição química, temperatura e tamanho de grão ASTM do aço alto Mn. O cálculo da EFE foi efetuado por meio de um programa desenvolvido especialmente em Microsoft Excel por (MEDEIROS, 2017), adequando-o a liga em estudo.

Tabela 6 — Tamanho de grão das amostras laminadas 80% e 60% deformadas/solubilizadas com diferentes resfriamentos e a energia de falha de empilhamento para a liga Fe27Mn1Si.

Condição	Resfriamento	Número de Interceptos	Tamanho de Grão (μm)	Erro (+/-)
Deformada 80%	Água	183	51	0,2
	Ar	146	64	0,3
	Forno	118	67	0,2
Deformada 60%	Água	157	63	0,4
	Ar	108	67	0,4
	Forno	90	109	0,1
EFE (25°) \cong		10 mJ/m ²		
EFE (-196°) \cong		5 mJ/m ²		

Fonte: o autor.

Tamanho de grão apresentado na Tabela 6 mostra valores coerentes com os grãos observados na microestrutura do material. Não pode-se observar uma grande diferença de tamanho de grão devido à pequena diferença de porcentagem de deformação aplicada no material.

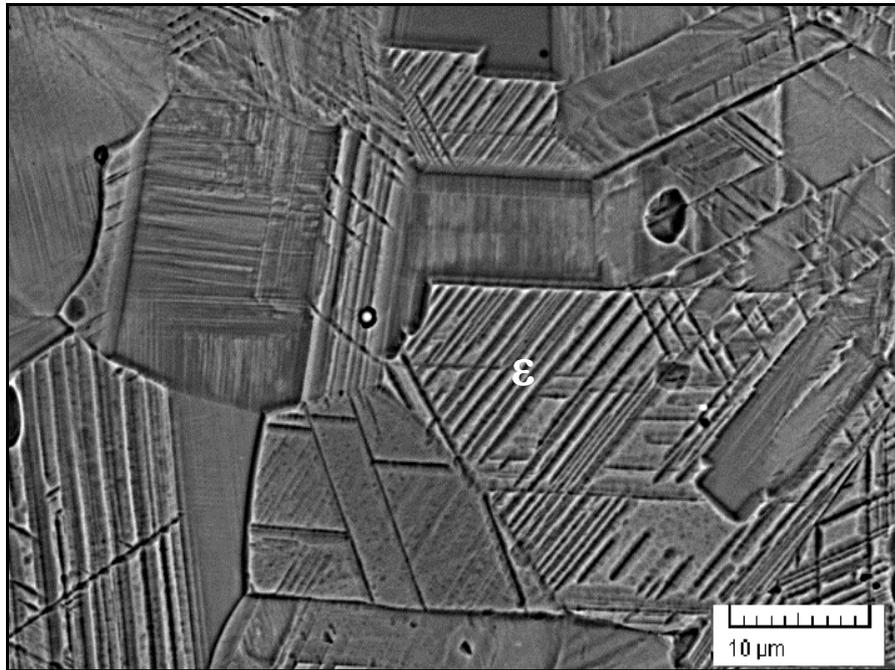
Pode-se observar também a assimetria dos grãos, efeito este provocada pela não uniformidade dos grãos oriundos da fundição centrífuga, processo pelo qual o material foi fabricado. Os valores de EFE estão coerentes com os teores de elementos de liga.

5.3.2 Microscopia Eletrônica de Varredura

Neste item serão analisadas as micrografias obtidas no MEV, assim como os (EDS) das fases presentes no material estudado. MEV no modo BSE, para a análise microestrutural de todas as amostras após a preparação metalográfica e ataque.

Nas Figuras 39,40 pode-se observar a microestrutura das amostras laminadas 80% deformadas/solubilizadas com arrefecimento em água, para aumentos de 3500x e 5000x.

Figura 39 — MEV de amostra laminada a quente 80% deformada/ solubilizada e resfriada em água. Aumento 3500x

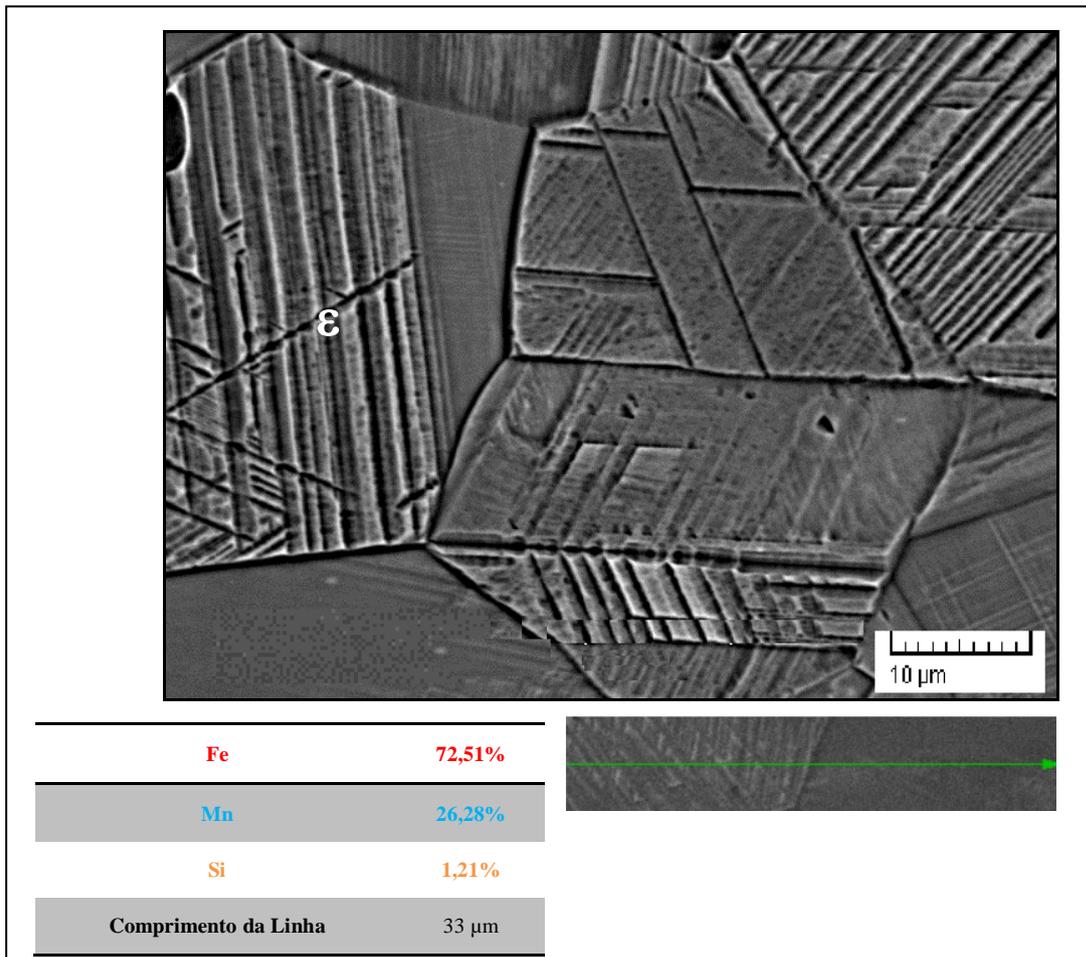


Fonte: o autor.

Nas Figuras 39 e 40 pode-se observar com detalhes a presença da Martensita- ϵ dentro dos grãos, assim como a ausência dela em outros. Nestes casos, pode-se explicar através da ausência do plano preferencial para esta fase metaestável ocorrer. Não houve cisalhamento do plano (111) - γ para o (100) - ϵ , para grãos sem a Martensita- ϵ .

A análise da composição em linha fornece dados sobre a composição química entre a fase austenítica e martensítica. Analisando a Figura 40 verificamos que a composição química não se altera no decorrer das fases (Austenita e Martensita- ϵ) sob a linha.

Figura 40 — MEV/EDS de amostra laminada a quente 80% deformada/solubilizada e resfriada em água. Aumento 5000x.

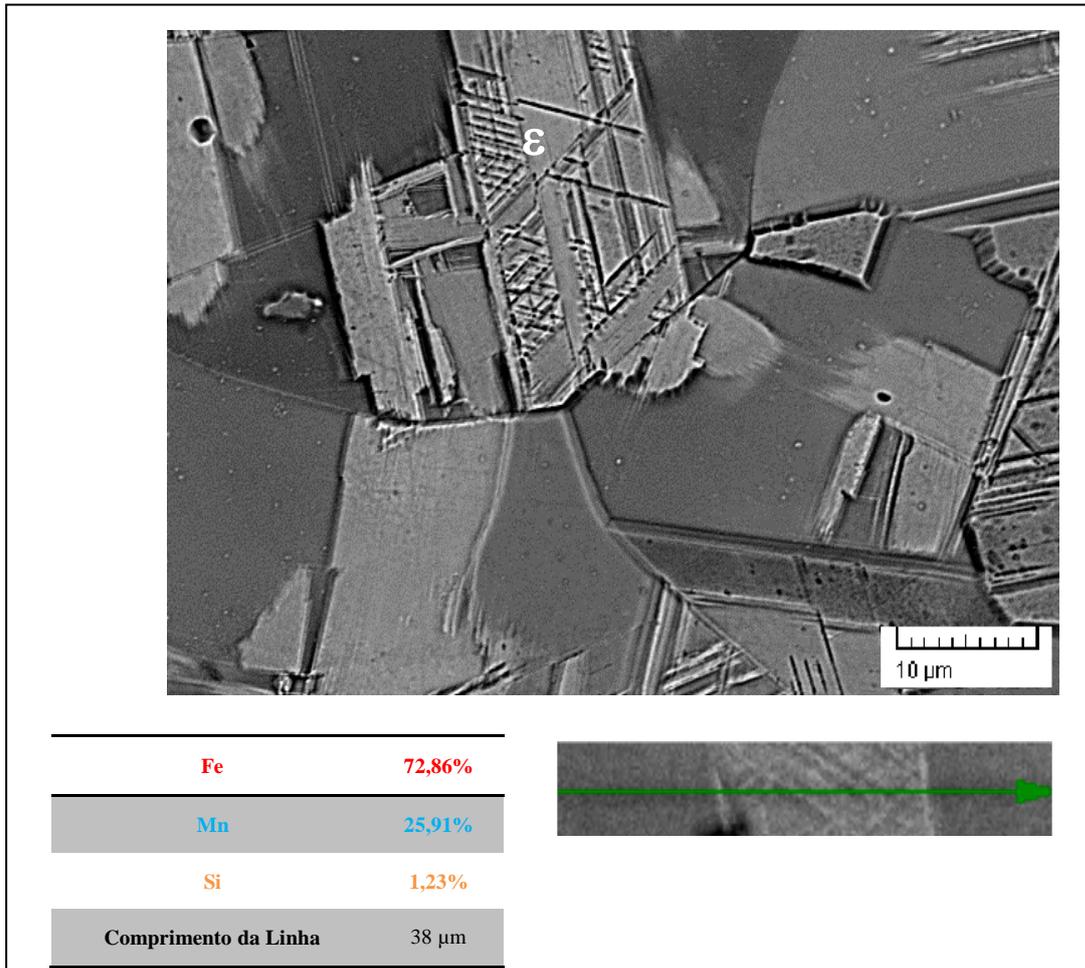


Fonte: o autor.

Os valores de EDS, presentes na Figura 40 e nas demais, não podem ser considerados quantitativamente, pois o equipamento não quantifica com precisão elementos com baixo número atômico. Assim esses valores são apenas uma análise qualitativa para avaliar que não ocorre diferença significativa de composição entre as fases presentes na microestrutura.

Na Figura 41, pode-se observar a microestrutura da amostra 80% deformada a quente e solubilizada com arrefecimento ao ar, aumento de 3500x e análise de composição química por EDS em linha.

Figura 41 — MEV/EDS de amostra laminada a quente 80% deformada/solubilizada e resfriada ao ar. Aumento 3500x.

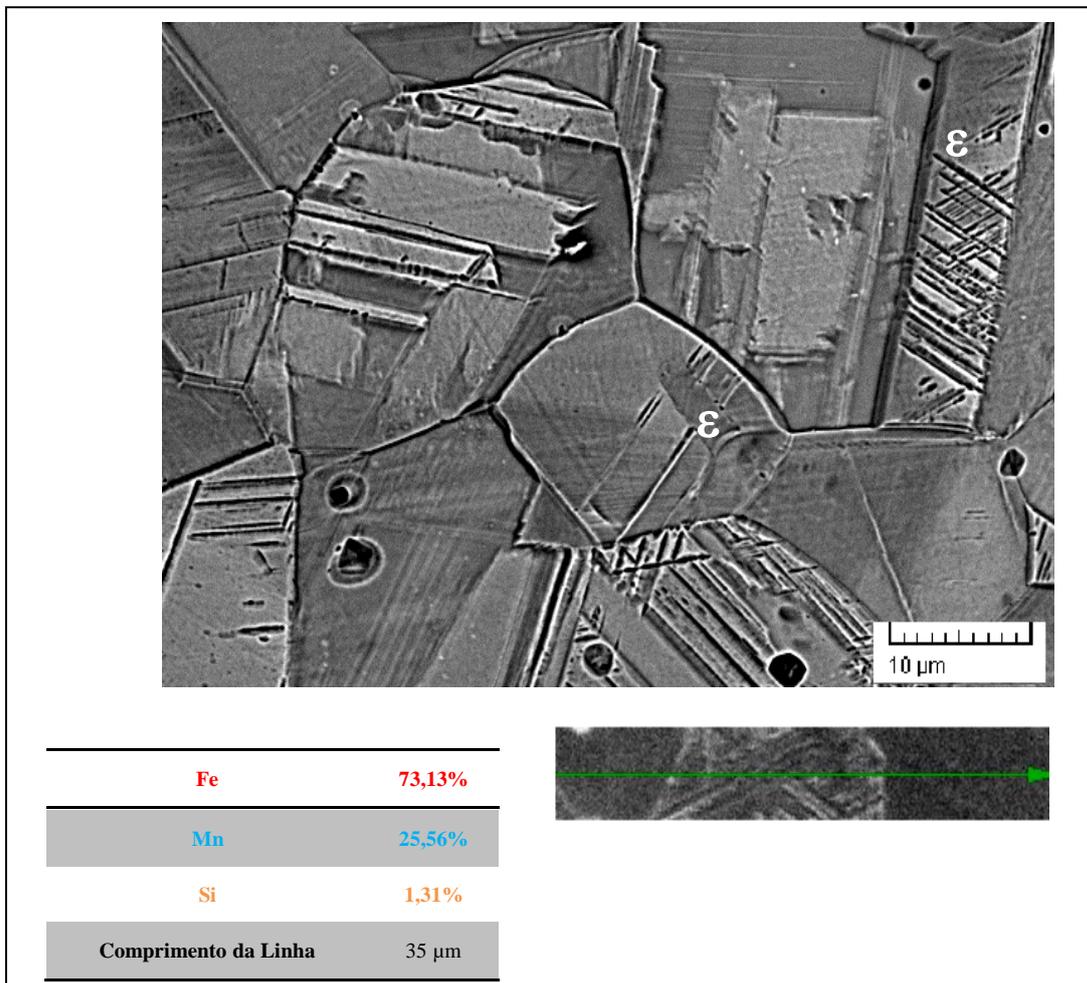


Fonte: o autor

Na Figura 41, pode-se afirmar que os grãos austeníticos estão um pouco maiores devido ao resfriamento mais lento em relação à amostra resfriada em água, diferença esta comprovada pela Tabela 6. Assim como na análise anterior a composição química não sofreu consideráveis variações entre as fases Austenita e Martensita-ε.

Na Figura 42, pode-se observar a microestrutura da amostra deformada 80% a quente e solubilizada com resfriamento ao forno, aumento de 2500x e análise de composição química por EDS em linha.

Figura 42 — MEV/EDS de amostra laminada a quente 80% deformada/solubilizada e resfriada ao forno. Aumento 2500x.

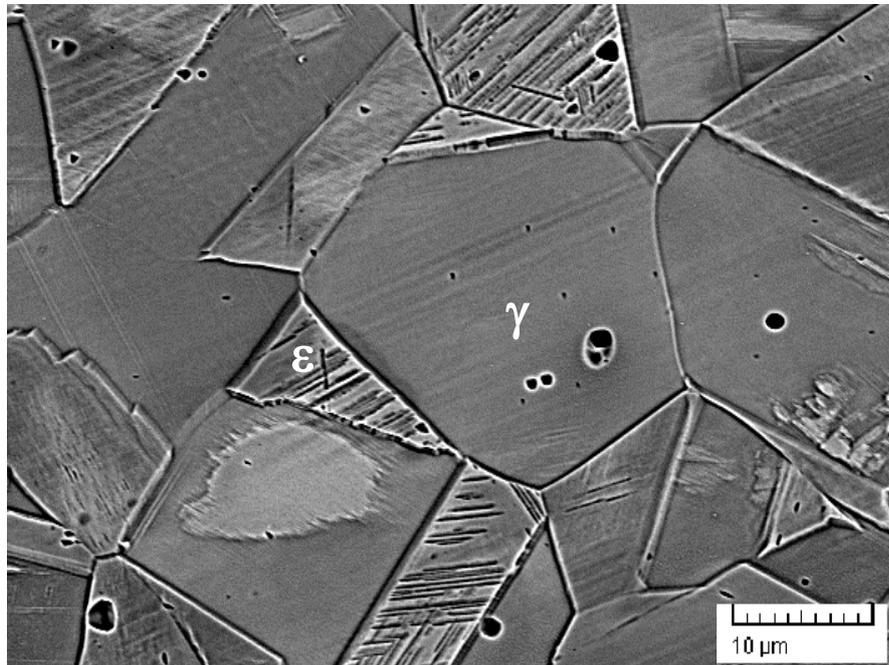


Fonte: o autor.

Na Figura 42, pode-se afirmar que os grãos austeníticos estão um pouco maiores devido o resfriamento mais lento em relação à amostra resfriado ao ar, diferença esta comprovada pela Tabela 6. Assim como na análise anterior a composição química não sofreu consideráveis variações entre as fases Austenita e Martensita- ϵ , mesmo que a quantidade de Martensita- ϵ tenha aumentado (analisando as micrografias).

Nas Figuras 43 e 44, pode-se observar a microestrutura da amostra 60% deformada a quente e solubilizada com resfriamento em água, para aumentos de 2500x, 5000x e análise de composição química por EDS em linha.

Figura 43 — MEV/EDS de amostra laminada a quente 60% deformada/solubilizada e resfriada em água. Aumento 2500x.

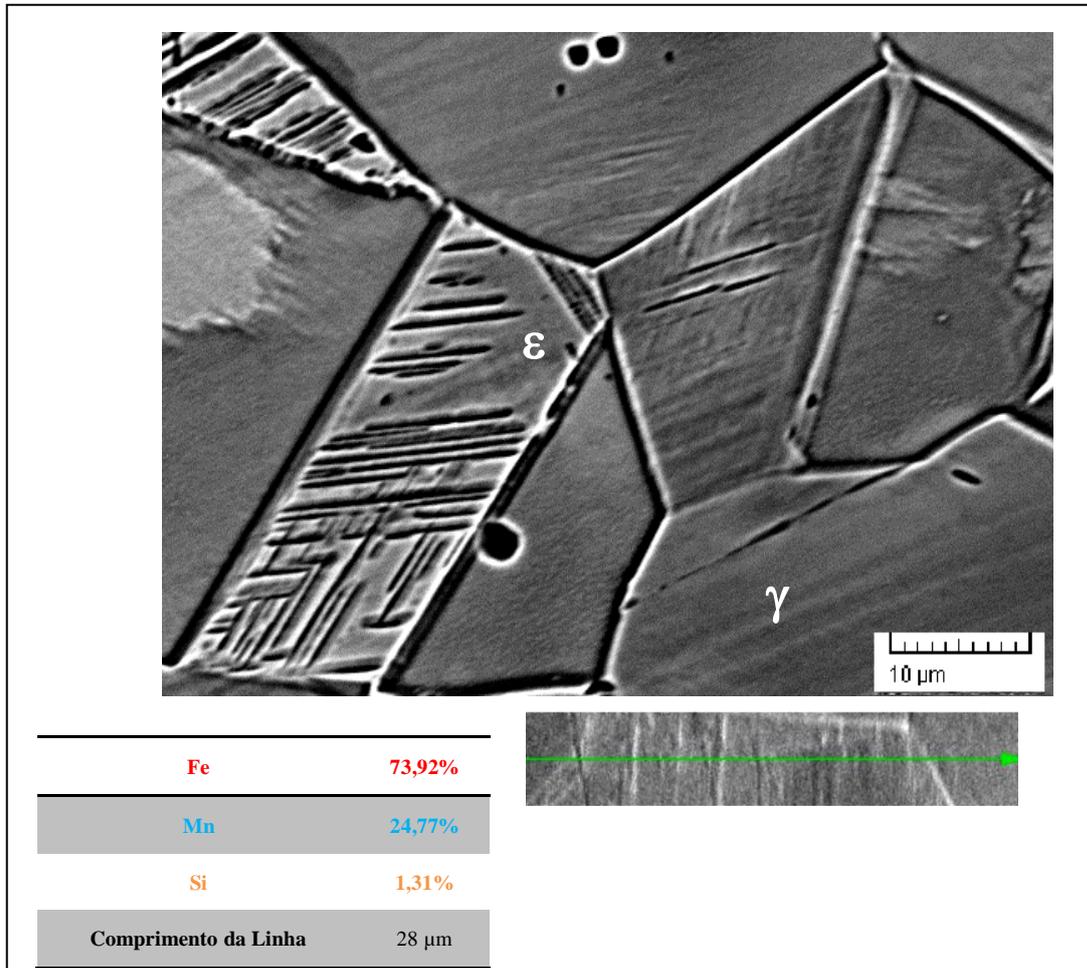


Fonte: o autor.

Pode-se observar também na Figura 43 a presença de maclas, com grãos austeníticos grandes e poucos grãos com Martensita-ε.

Na Figura 44 pode-se observar melhor a imagem de um grão maclado com a presença de Martensita-ε no seu interior. A Figura 44 também traz uma análise de composição química por EDS para a amostra exibida. Não se pode deixar de comentar sobre os óxidos presentes na amostra, que por sua vez são prejudiciais para as propriedades do aço como, por exemplo, resistência à corrosão e propriedades mecânicas. Já o aumento dos grãos austeníticos é um pressuposto de que a resistência mecânica da liga reduzirá.

Figura 44 — MEV/EDS de amostra laminada a quente 60% deformada, solubilizada e resfriada em água. Aumento 5000x.

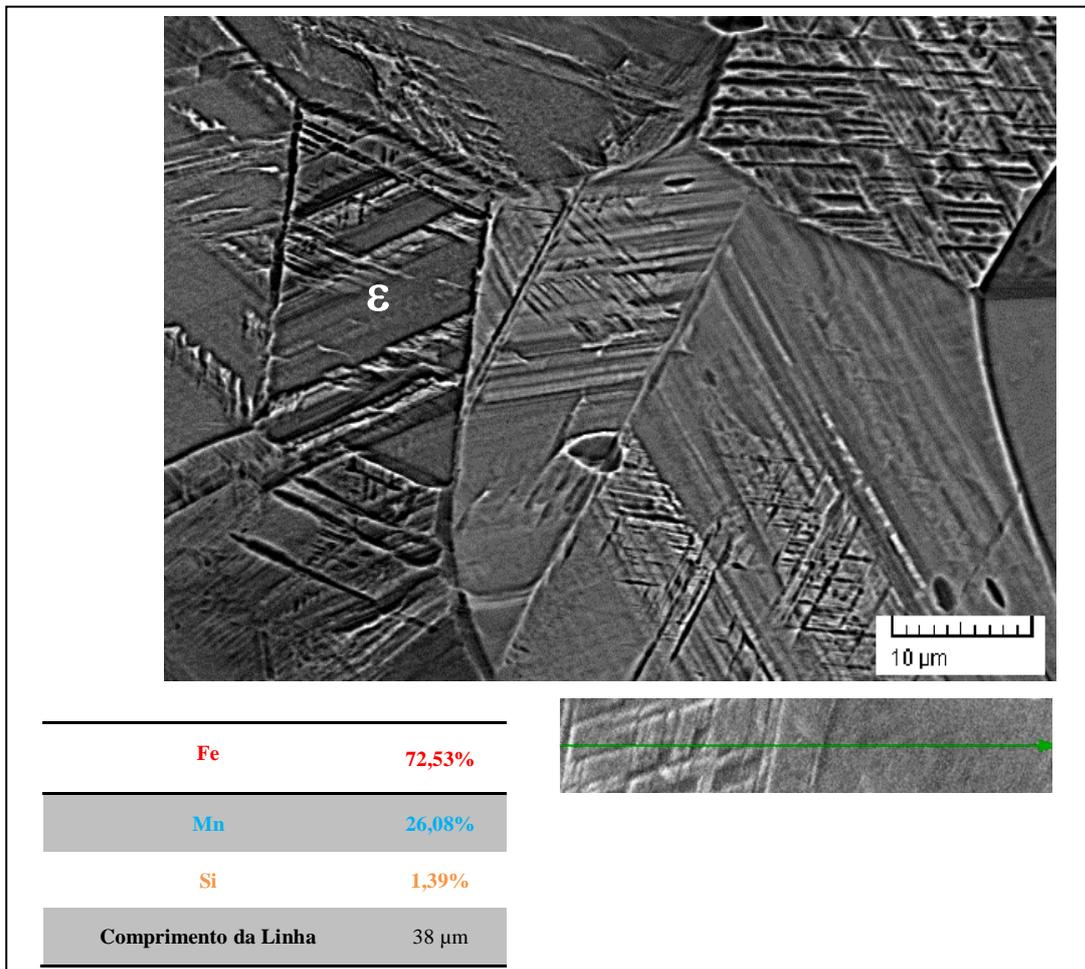


Fonte: o autor.

Ainda sobre a Figura 44, pode-se afirmar que os grãos austeníticos estão deformados, mas um pouco maiores se comparado com as amostras mais deformadas, diferença esta comprovada pela Tabela 6, que mostra a quantificação dos tamanhos de grãos para todas as condições pesquisadas no presente trabalho. Assim como na análise anterior a composição química não sofreu consideráveis variações entre as fases.

Na Figura 45, pode-se observar a microestrutura da amostra 60% deformada a quente e solubilizada com resfriamento ao ar, aumento de 2500x e análise de composição química por EDS em linha.

Figura 45 — MEV/EDS de amostra laminada a quente 60% deformada/solubilizada e resfriada ao ar. Aumento 3500x.



Fonte: o autor.

Pode-se afirmar ainda que na Figura 45 a microestrutura apresenta grãos austeníticos grandes, com um aumento visível da fase Martensita- ϵ no interior dos grãos. Assim como na análise anterior a composição química não sofreu consideráveis variações entre as fases Austenita e Martensita- ϵ . Com o aumento de 3500x pode-se observar a forma com a qual a Martensita- ϵ aparece entre os grãos austeníticos.

Na Figura 46, pode-se observar a microestrutura da amostra 60% deformada a quente e solubilizada com arrefecimento ao forno, aumento de 2500x e análise de composição química por EDS em linha.

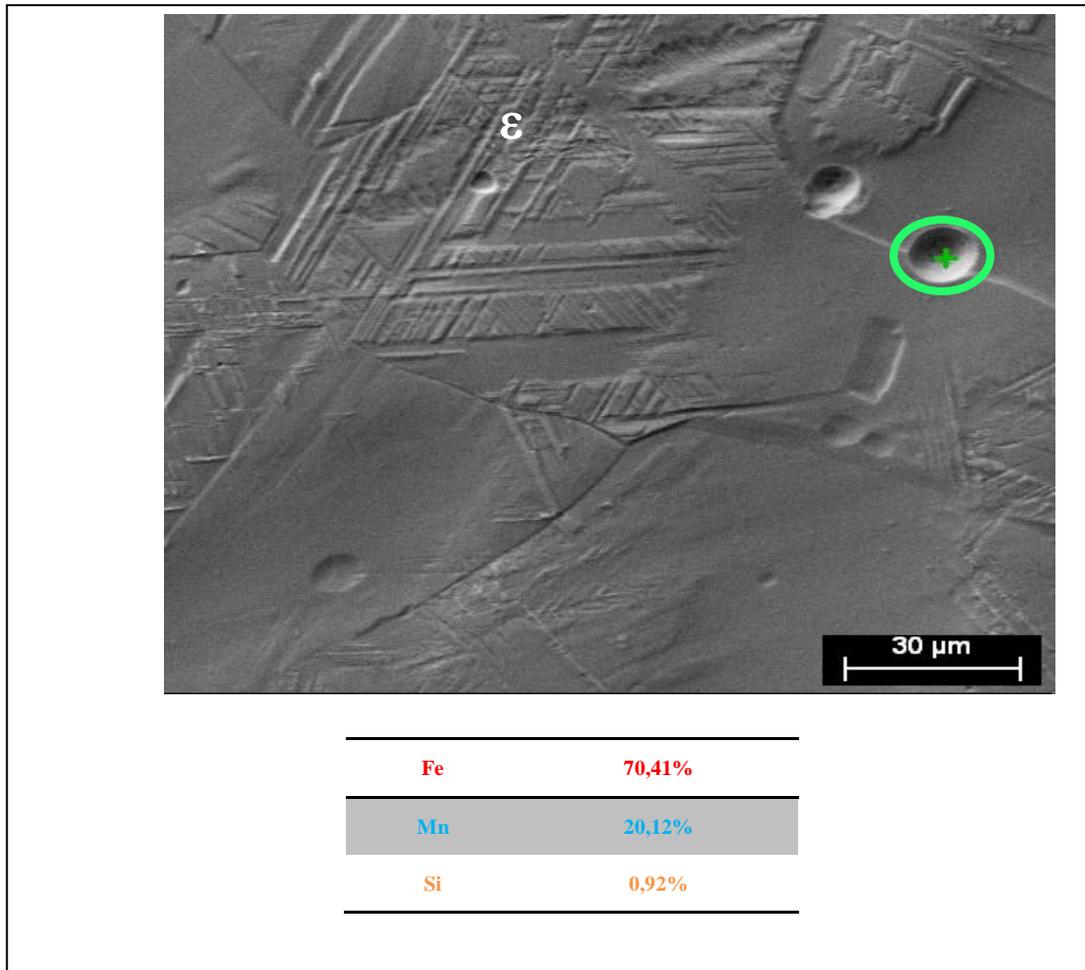
Figura 46 — MEV/EDS de amostra laminada a quente 60% deformada/solubilizada e resfriada ao forno. Aumento 2500x.



Fonte: o autor.

Na Figura 46 apresenta grãos austeníticos grandes, com um aumento visível da fase Martensita- ϵ no interior dos grãos, onde aparece em placas com larguras maiores. Assim como na análise anterior a composição química não sofreu consideráveis variações entre as fases Austenita e Martensita- ϵ . Com o aumento de 2500x pode-se observar a forma com a qual a Martensita- ϵ aparece entre os grãos austeníticos. A presença da fase martensítica é justificada pelos baixos valores de Energia de Falha de Empilhamento (EFE) e pela composição química em estudo. Na Figura 47, pode-se observar uma análise pontual por EDS, de uma porosidade.

Figura 47 — MEV modo SE e análise EDS de amostra laminada a quente 60% deformada/solubilizada e resfriada ao ar. Aumento 2000x.



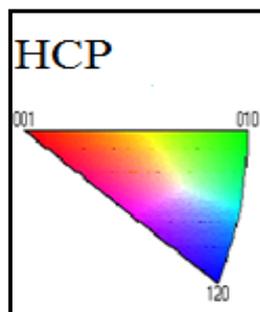
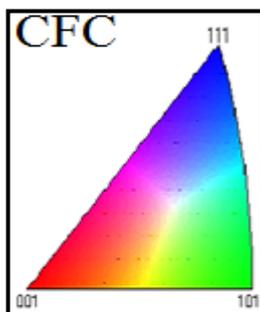
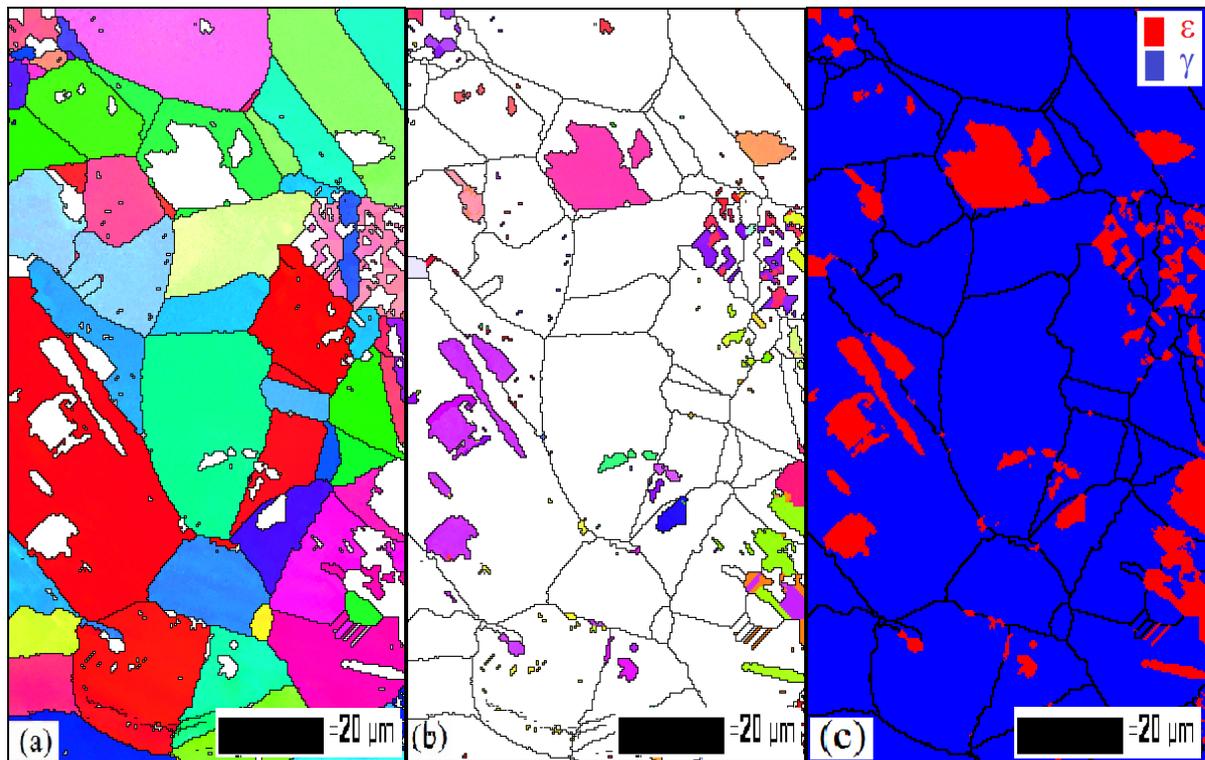
Fonte: o autor.

Na Figura 47 se pode observar a presença de óxidos, que foi confirmada pela análise química por EDS. Embora a técnica tenha apresentado valores elevados de Oxigênio, a análise deste elemento químico é apenas qualitativa, assim como os outros valores de Fe, Mn e Si. Mas pode-se afirmar que existe Oxigênio no local da medida (círculo verde), não se pode é quantificar.

5.3.3 EBSD (Electron backscatter diffraction).

A técnica de EBSD foi de importante avaliação para a identificação e quantificação das fases presentes nas amostras. Como exposto na Figura 32 (ponto vermelho) a composição da liga em estudo fica em um campo onde coexistem a fase austenítica e uma fase metaestável que é a Martensita- ϵ . Além da identificação de fases é possível medir a “*misorientation*” dos contornos grãos e maclas, e plotar também o mapa de figura de polo inversa (IPF) para a microrregião analisada. Na Figura 48 têm-se os primeiros mapas.

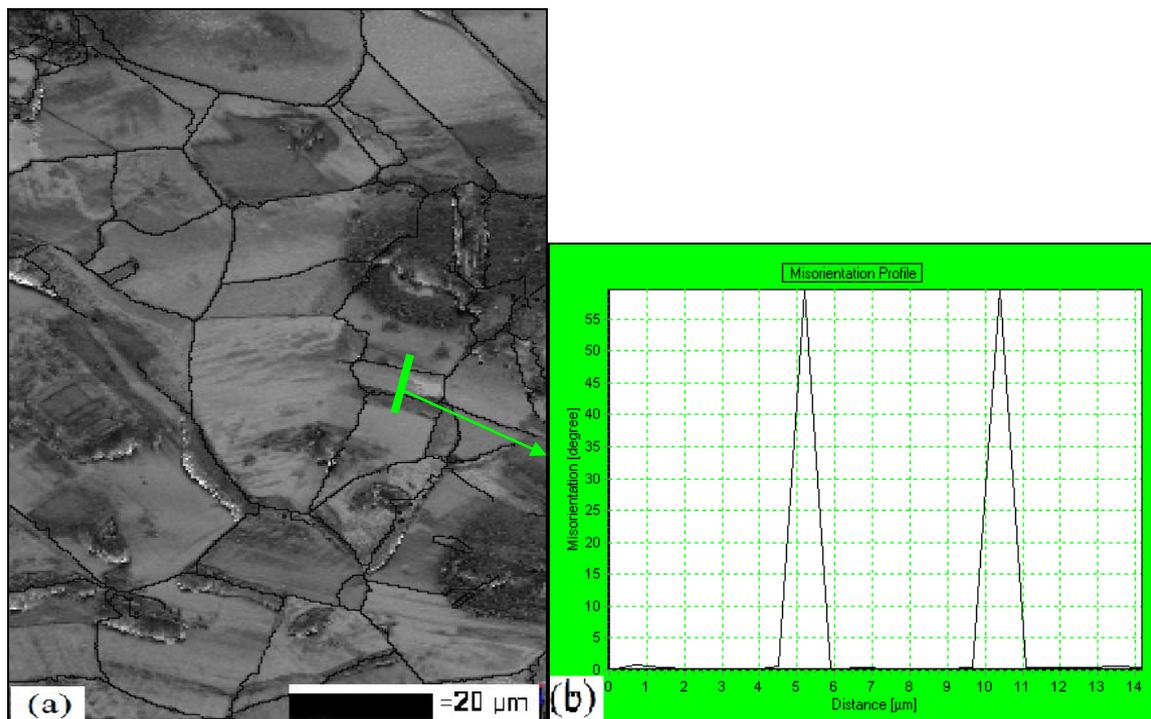
Figura 48 — Mapas de EBSD, amostra laminada a quente 80% deformada/solubilizada e resfriada em água. Aumento de 500x. (a) IPF- γ , (b) IPF- ϵ , (c) mapa de fases.



Fonte: o autor.

Na Figura 48 podem-se observar os grãos austeníticos e a Martensita- ϵ entre os grãos. No item (a) da Figura 48 se pode observar o mapa IPF- γ , em colorido os grãos da fase Austenita e a fase Martensita- ϵ em branco. No item (b) pode-se observar o mapa IPF- ϵ , em colorido a fase Martensita- ϵ e em branco os grãos da fase Austenita. No item (c) pode-se observar a identificação de fases, que em valores foram de (90% Austenita- γ e 10% Martensita- ϵ). Foi identificada uma porcentagem menor da fase metaestável Martensita- ϵ para uma velocidade de resfriamento maior. A Figura 49 (a) imagem de contraste da mostra e o item (b) mostra a identificação de maclas na amostra através da medição da desorientação (“*misorientation*”) dos limites de macla para a amostra (80%) deformada/solubilizada com posterior resfriamento em água.

Figura 49 — Identificação de maclas por EBSD, amostra laminada a quente 80% deformada/solubilizada e resfriada em água. Aumento de 500x. (a) bandas de contraste. (b) medição de “*misorientation*”.



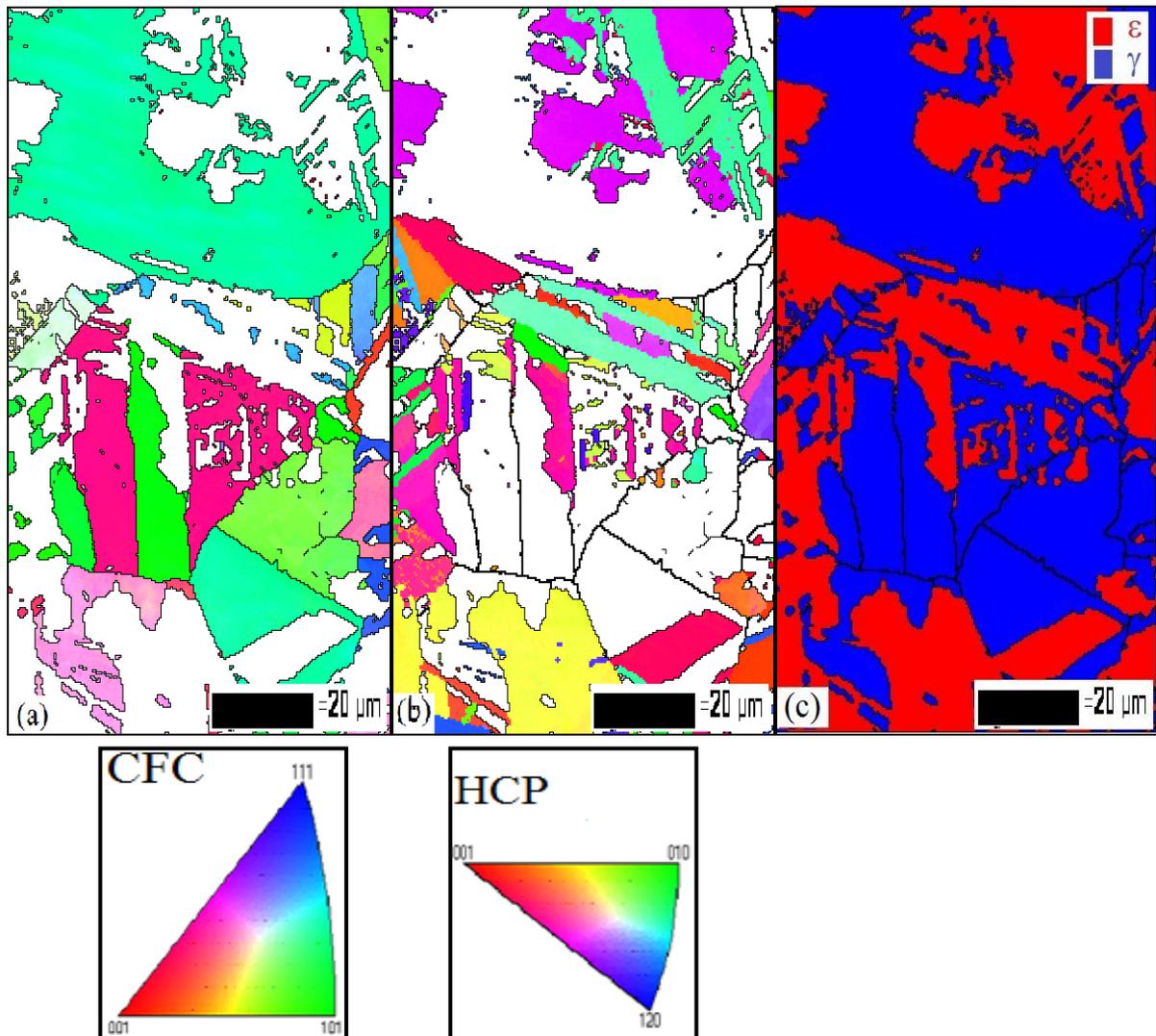
Fonte: o autor.

Como se pode observar na Figura 49 (b), o gráfico mostra uma medida de “*misorientation*” de contornos característicos de macla de tratamento térmico (*Annealing Twins*). Ângulos de “*misorientation*” iguais a 60°, que é um valor característico para a identificação desse tipo de macla. A compreensão da formação das maclas originadas no

tratamento térmico de ligas austeníticas ainda é pouco explicada, mas as maiorias dos experimentos apontam para a teoria de que a macla é uma consequência da falha de empilhamento no material (Y.JIN *et al.*, 2013). O local este onde foi realizada a medição dos contornos da macla está identificado (traço verde) na Figura 49(a).

Na Figura 50 estão presentes os mapas de identificação pela técnica de EBSD para a amostra (80%) deformada/solubilizada e arrefecida ao ar. Pode-se perceber o aumento da fase martensítica em relação à amostra anterior, afirmação esta confirmada pela quantificação de fases.

Figura 50 — Mapas de EBSD, amostra laminada a quente 80% deformada/solubilizada e resfriada ao ar. Aumento de 500x. (a) IPF- γ , (b) IPF- ε , (c) mapa de fases.

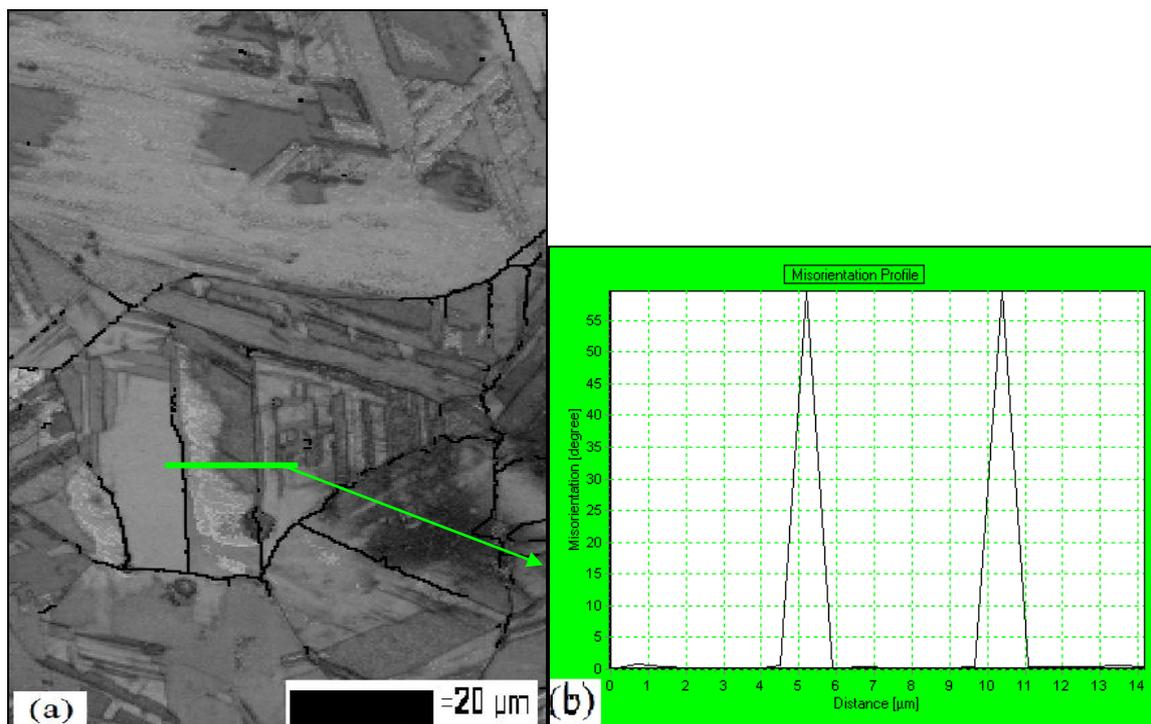


Fonte: o autor.

Na Figura 50 pode-se observar um aumento dos tamanhos de grãos e da fase Martensita- ϵ . No item (a) da Figura 50 se pode observar o mapa IPF- γ , em colorido os grãos da fase Austenita e a fase Martensita- ϵ em branco. No item (b) pode-se observar o mapa IPF- ϵ , em colorido a fase Martensita- ϵ e em branco os grãos da fase Austenita. No item (c) pode-se observar a identificação de fases, que em valores foram de (57% Austenita e 43% Martensita- ϵ). Foi identificada uma porcentagem maior da fase metaestável Martensita- ϵ para uma menor velocidade de resfriamento.

Na Figura 51 item (a) se pode observar uma imagem de contraste e no item (b) o gráfico mostra uma medida de “*misorientation*” de contornos característicos de macla. Ângulos de “*misorientation*” iguais a 60° (traço verde).

Figura 51 — Identificação de maclas por EBSD, amostra laminada a quente 80% deformada/solubilizada e resfriada ao ar. Aumento de 500x. (a) bandas de contraste. (b) medição de “*misorientation*”.

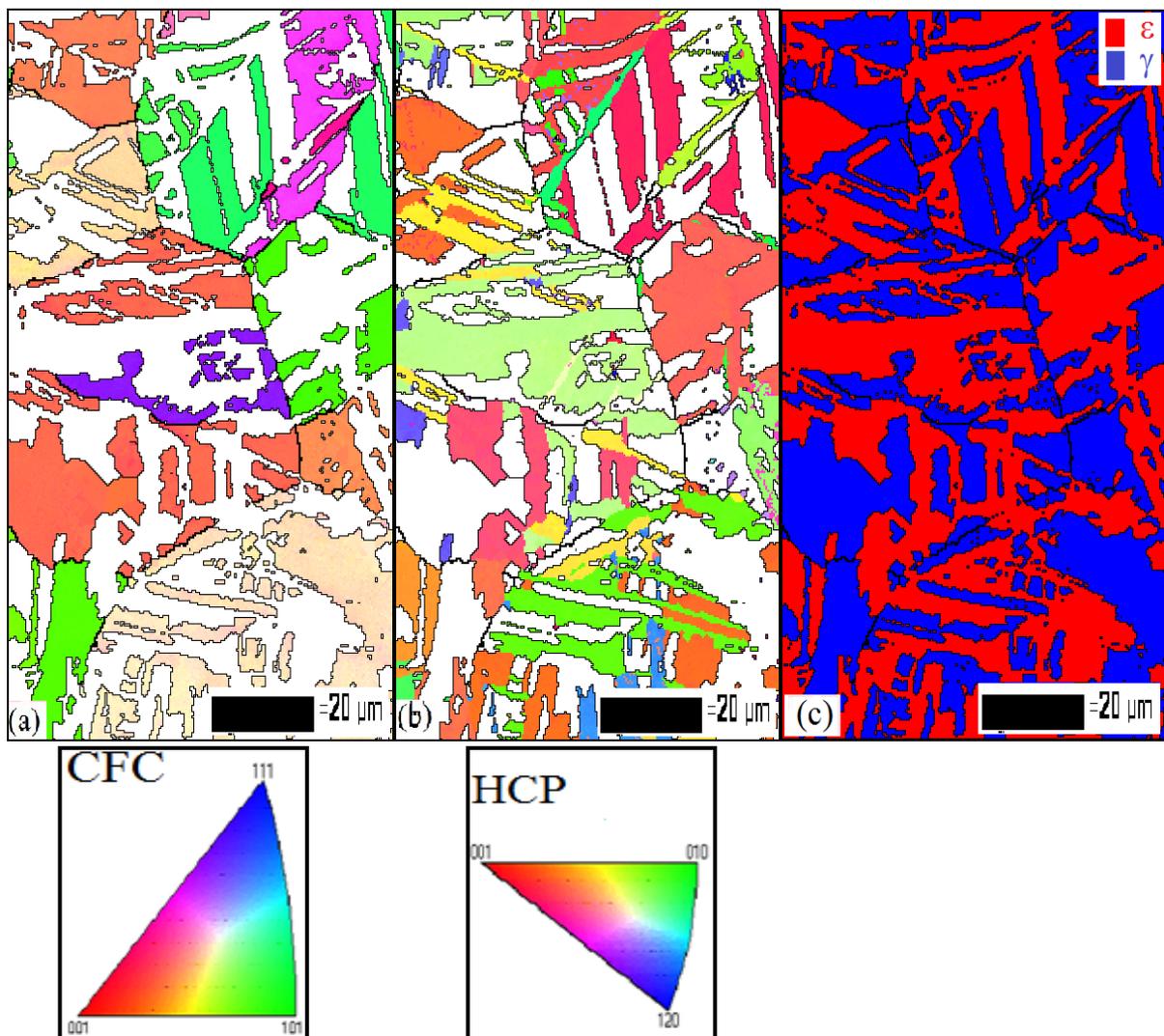


Fonte: o autor.

Já na Figura 52 podem-se observar os mapas obtidos da amostra 80% deformada/solubilizada com resfriamento ao forno. No item (a) da Figura 52 se pode observar o mapa IPF- γ , em colorido os grãos da fase Austenita e a fase Martensita- ϵ em branco. No

item (b) pode-se observar o mapa IPF- ϵ , em colorido a fase Martensita- ϵ e em branco os grãos da fase Austenita. No item (c) pode-se observar a identificação de fases, que em valores foram de (48% Austenita e 52% Martensita- ϵ). Foi identificada uma porcentagem maior da fase metaestável Martensita- ϵ para uma velocidade de resfriamento menor. Nesta amostra o resfriamento muito lento, fez com que as tensões térmicas provocassem um cisalhamento dos planos e consequentemente ocorreu uma maior formação de Martensita- ϵ a partir da fase Austenita- γ .

Figura 52 — Mapas de EBSD, amostra laminada a quente 80% deformada/solubilizada e resfriada ao forno. Aumento de 500x. (a) IPF- γ , (b) IPF- ϵ , (c) mapa de fases.

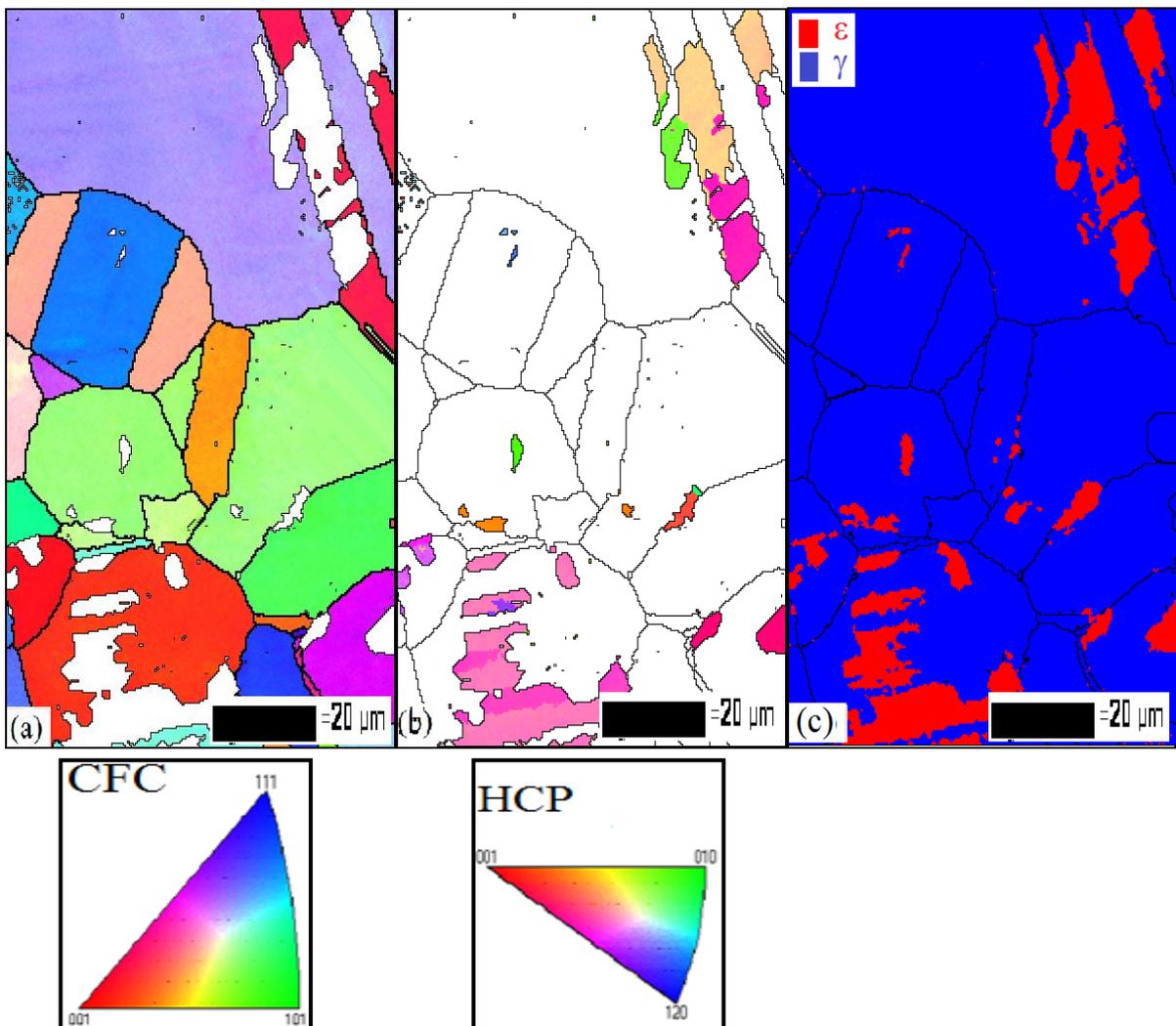


Fonte: o autor.

As amostras menos deformadas apresentam maiores tamanhos de grãos. Pode-se afirmar que ocorreu um aumento da fase martensítica conforme a diminuição da velocidade de resfriamento, assim como nas amostras mais deformadas. Os mapas de EBSD também foram obtidos com um percentual alto de indexação, aumentando a confiabilidade da técnica.

Na Figura 53 estão presentes os mapas para a amostra (60%) deformada/solubilizada e arrefecida em água. Na Figura 53, item (a), pode-se observar o mapa IPF- γ , em colorido os grãos da fase Austenita e a fase Martensita- ϵ em branco. No item (b) pode-se observar o mapa IPF- ϵ , em colorido a fase Martensita- ϵ e em branco os grãos da fase Austenita. No item (c) pode-se observar a identificação de fases, que em valores foram de (89% Austenita- γ e 11% Martensita- ϵ).

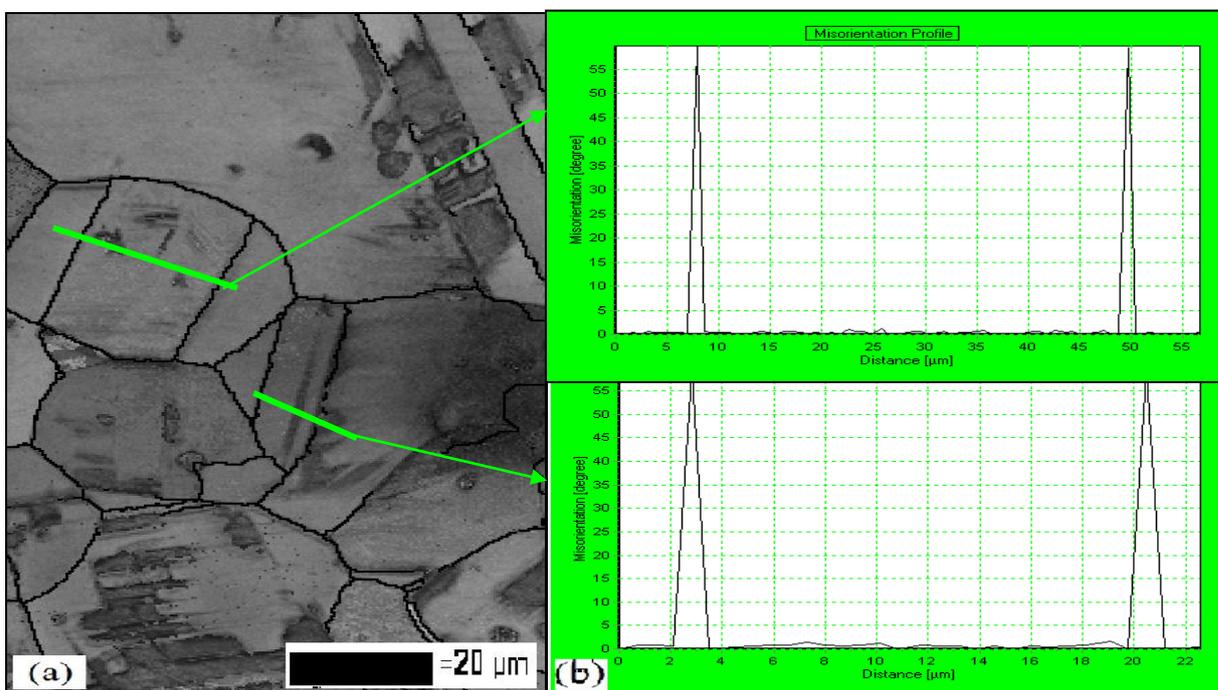
Figura 53 — Mapas de EBSD, amostra laminada a quente 60% deformada/solubilizada e resfriada em água. Aumento de 500x. (a) IPF- γ , (b) IPF- ϵ , (c) mapa de fases.



Fonte: o autor.

Na Figura 54 item (a) pode-se observar uma imagem de contraste da amostra. Já no item (b) é ilustrada uma medição (traço verde) de “*misorientation*” que comprova a presença de duas maclas na microestrutura da amostra. As maclas apresentam uma “*misorientation*” de 60° entre os contornos (Y. JIN *et al.*, 2013).

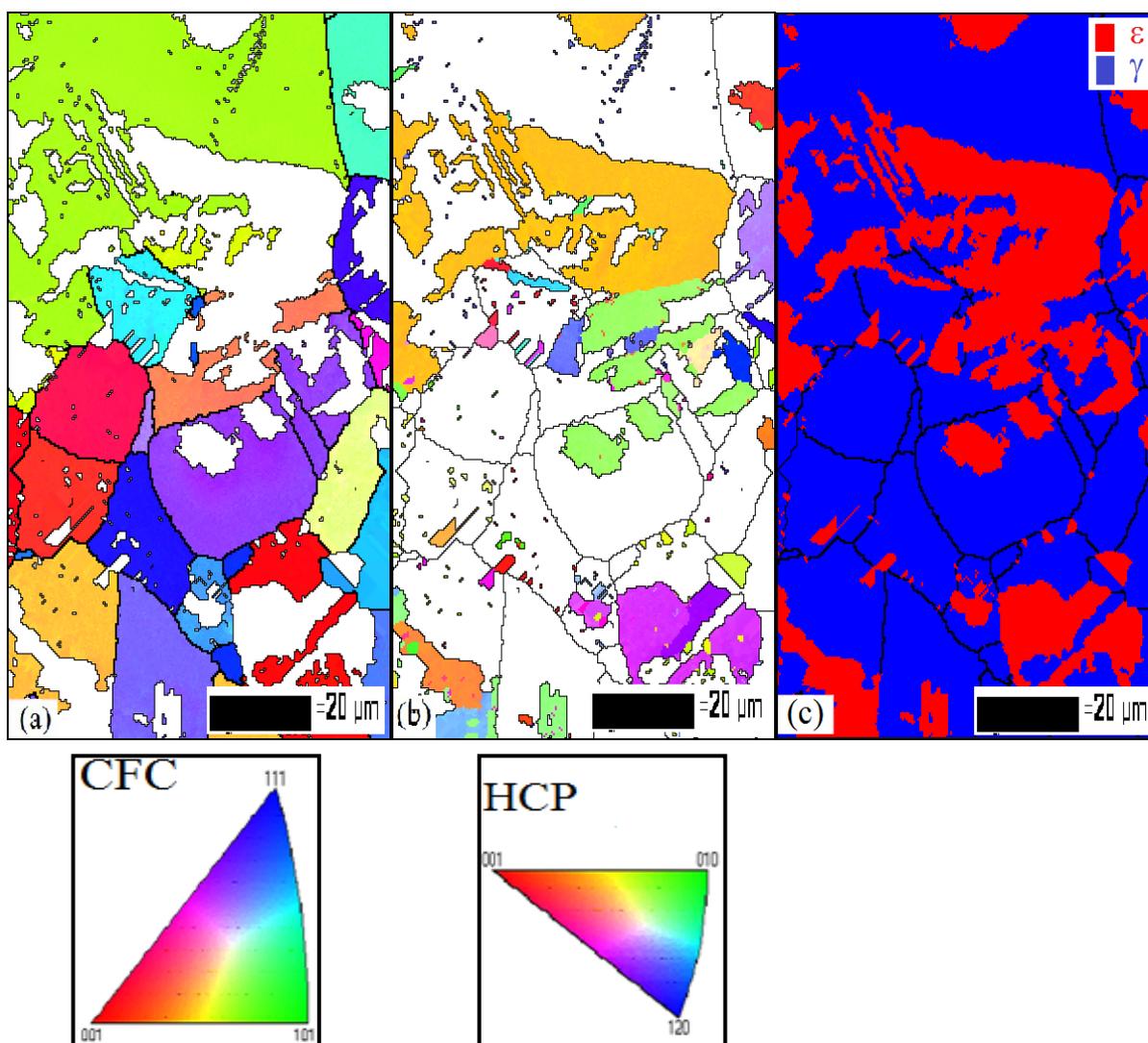
Figura 54 — Identificação de maclas por EBSD, amostra laminada a quente 60% deformada/solubilizada e resfriada em água. Aumento de 500x. (a) bandas de contraste. (b) medição de “*misorientation*”.



Fonte: o autor.

Na Figura 55 estão os mapas para a amostra 60% deformada/solubilizada com resfriamento ao ar. No item (a) da Figura 55 pode-se observar o mapa IPF- γ , em colorido os grãos da fase Austenita e a fase Martensita- ϵ em branco. No item (b) pode-se observar o mapa IPF- ϵ , em colorido a fase Martensita- ϵ e em branco os grãos da fase Austenita. No item (c) pode-se observar a identificação de fases, que em valores foram de (70% Austenita- γ e 30% Martensita- ϵ). A Figura 55 item (a) apresenta grãos austeníticos grandes, efeito da menor deformação obtida nessas amostras somado a um lento resfriamento a temperatura ambiente.

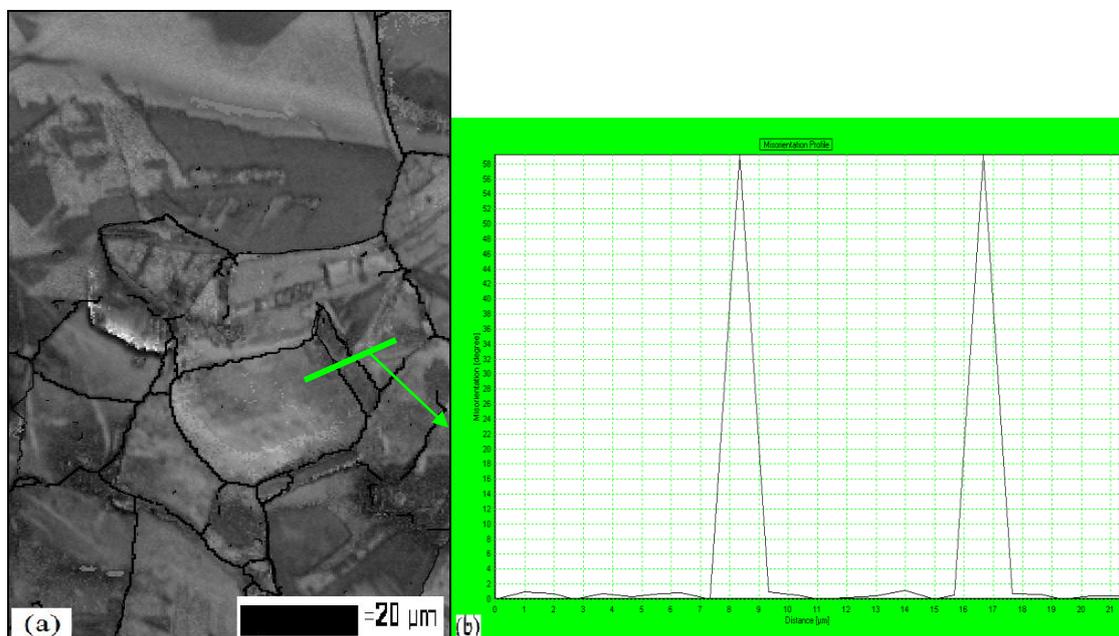
Figura 55 — Mapas de EBSD, amostra laminada a quente 60% deformada/solubilizada e resfriada ao ar. Aumento de 500x. (a) IPF- γ , (b) IPF- ϵ , (c) mapa de fases.



Fonte: o autor.

Na Figura 56 item (a) pode-se observar uma imagem de contraste da amostra. Já no item (b) é ilustrada uma medição de “*misorientation*” que comprova a presença de uma macla na microestrutura da amostra. A macla apresenta uma “*misorientation*” de 60° entre contornos (traço verde).

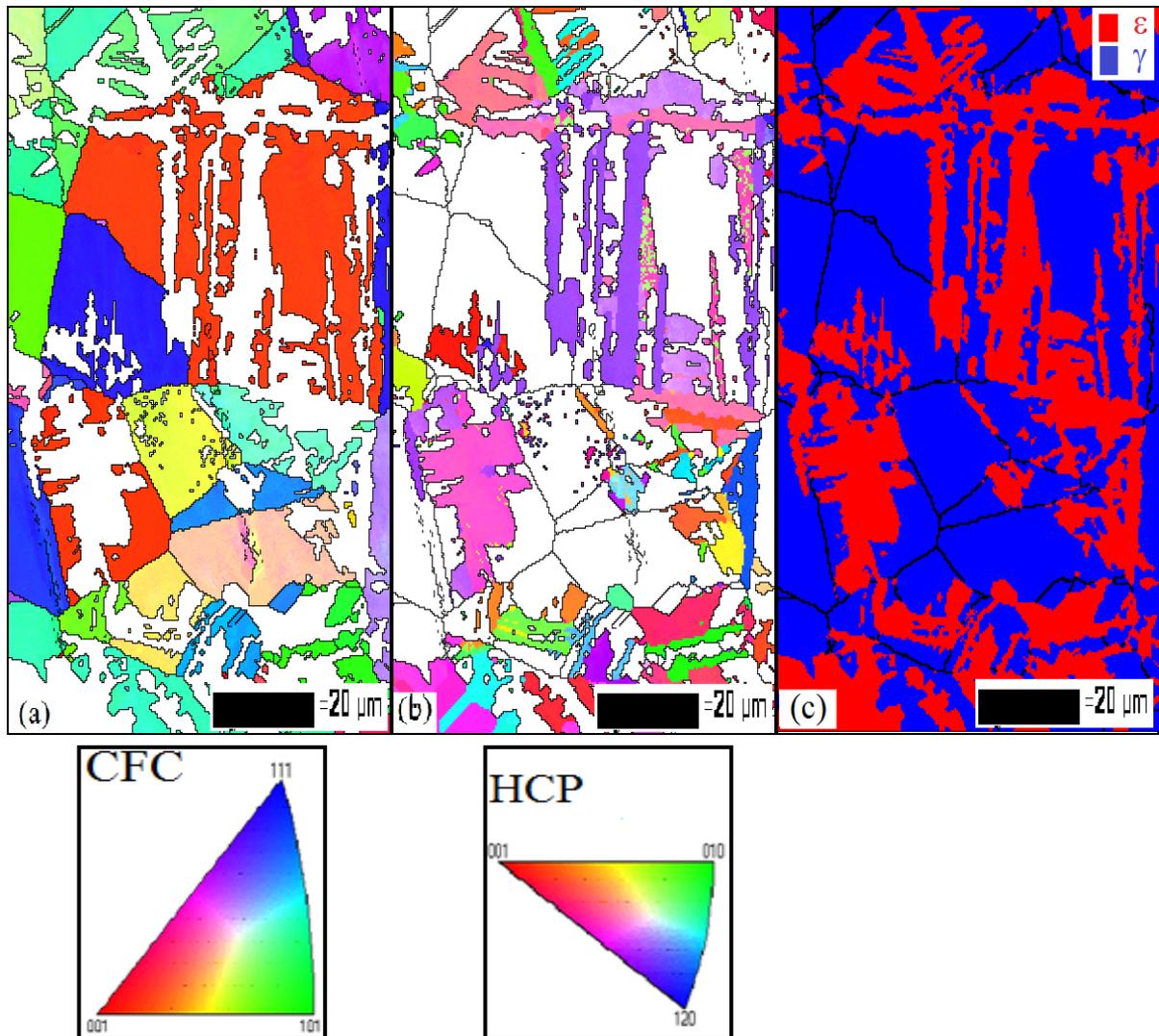
Figura 56 — Identificação de maclas por EBSD, amostra laminada a quente 60% deformada/solubilizada e resfriada ao ar. Aumento de 500x. (a) bandas de contraste. (b) medição de “misorientation”.



Fonte: o autor.

Na Figura 57 estão os mapas para a amostra 60% deformada/solubilizada com resfriamento ao forno. No item (a) da Figura 57 pode-se observar o mapa IPF- γ , em colorido os grãos da fase Austenita e a fase Martensita- ϵ em branco. No item (b) pode-se observar o mapa IPF- ϵ , em colorido a fase Martensita- ϵ e em branco os grãos da fase Austenita. No item (c) pode-se observar a identificação de fases, que em valores foram de (61% Austenita- γ e 39% Martensita- ϵ). A Figura 57 item (a) apresenta grãos austeníticos grandes, efeito da menor deformação obtida nessa amostra com um resfriamento muito lento.

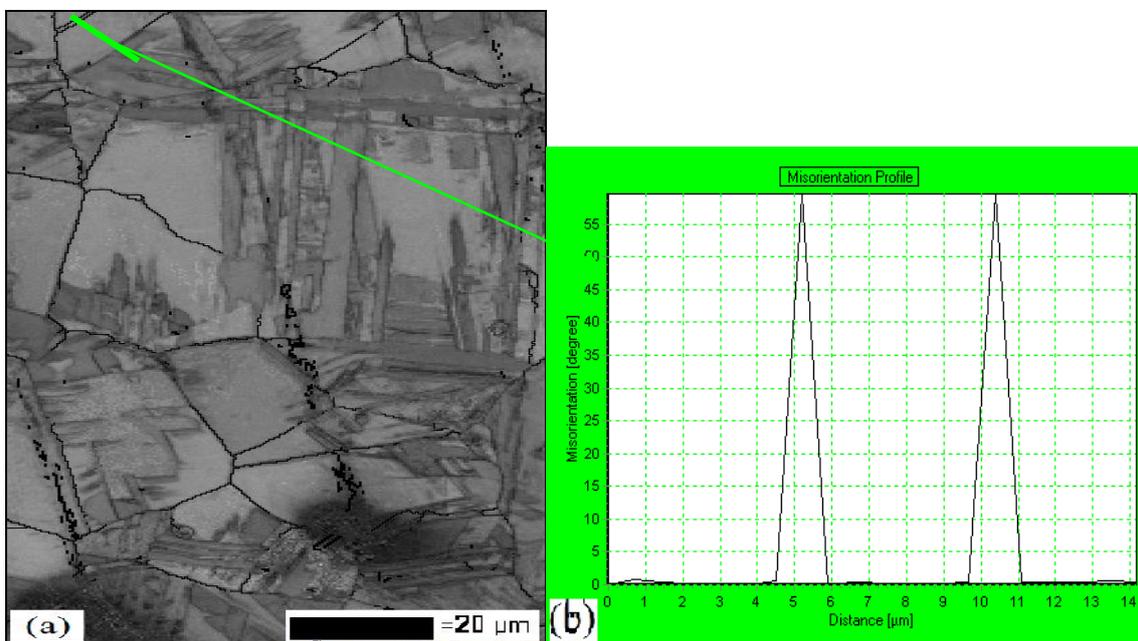
Figura 57 — Mapas EBSD, amostra laminada a quente 60% deformada/solubilizada e resfriada ao forno. Aumento de 500x. (a) mapa de fases, (b) IPF.



Fonte: o autor.

Na Figura 58 item (a) pode-se observar uma imagem de contraste da amostra. No item (b) pode-se observar uma medição de “*misorientation*” que comprova a presença de uma macla na microestrutura da amostra. A macla apresenta uma “*misorientation*” de 60° entre contornos. Local da medição (traço verde).

Figura 58 — Identificação de maclas por EBSD, amostra laminada a quente 60% deformada/solubilizada e resfriada ao forno. Aumento de 500x. (a) bandas de contraste. (b) medição de “misorientation”.

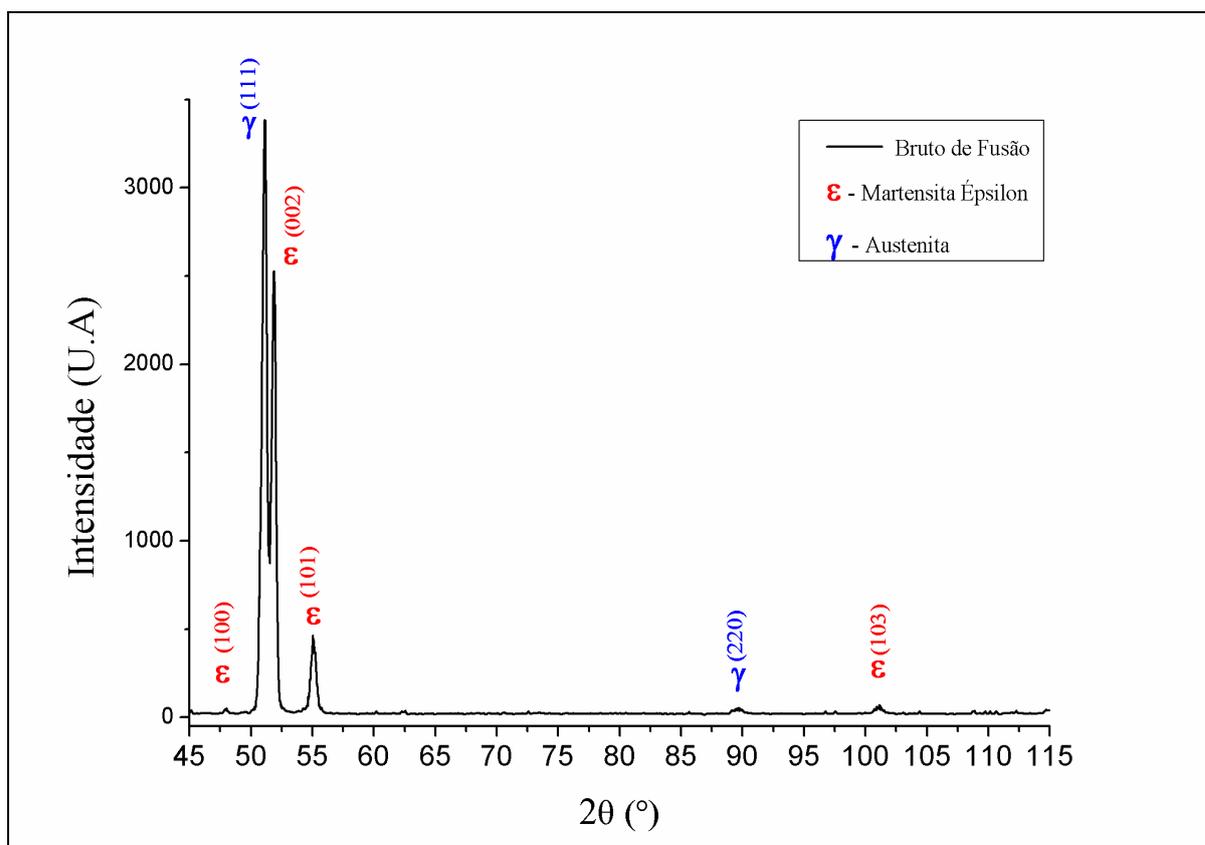


Fonte: o autor.

5.4 Análise por Difração de Raios-X.

Neste capítulo serão descritas as análises por Difração de Raios-X para avaliar a formação de Martensita- ϵ a partir da Austenita, assim como também observar a variação da porcentagem de fases para as diversas condições de tratamento.

Além disso, foi possível quantificar as fases presentes na liga Fe27Mn1Si de forma macro, obtendo-se assim maior confiabilidade no resultado. As medidas de difração de raios-X foram realizadas nas amostras em estado bruto de fusão, deformadas a quente (80%-60 %) e para as amostras deformadas/solubilizadas com resfriamento em água, ar e forno. Nos ensaios de difração de raios-X, em todas as condições da liga foram identificados picos característicos das fases Austenita e Martensita- ϵ . Na Figura 59 está ilustrado um difratograma da amostra como recebida em estado bruto de fusão.

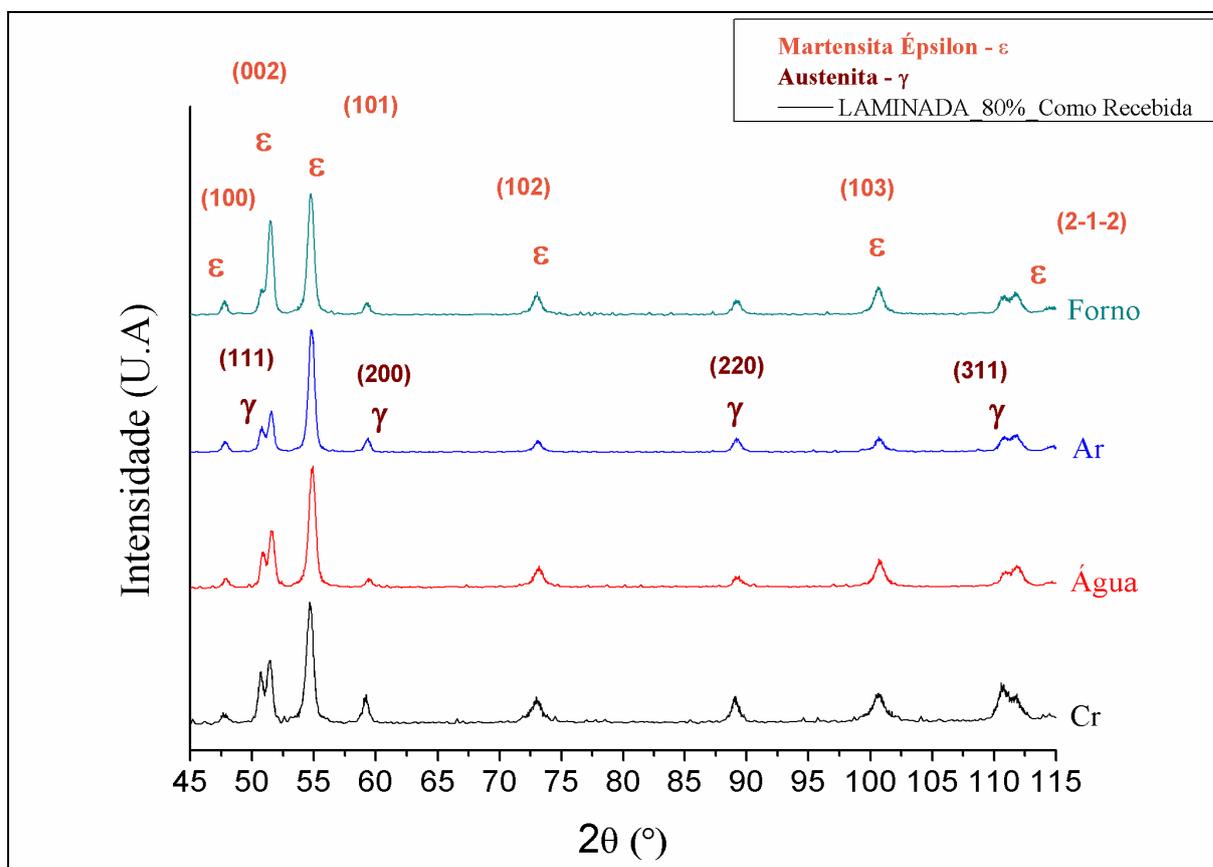
Figura 59 — Difratoograma da condição como recebido, bruto de fusão. Fonte de Co K α .

Fonte: o autor.

Foram identificados os picos correspondentes aos planos ((111), (220)) característicos de um material com estrutura CFC e picos ((100), (002), (101), (103)) característicos de uma fase com estrutura HC. Como se pode observar na Figura 59, a liga Fe27Mn1Si já possuía uma pequena fração de Martensita- ϵ em seu estado bruto de fusão.

Na Figura 60, está ilustrado o difratograma das amostras deformadas a quente (Temperatura= 1000°C) com redução de 80% da espessura, e das deformadas/solubilizadas a 1100°C por 1 hora com posterior resfriamento em água, ar e forno.

Figura 60 — Difratoograma das amostras laminadas 80% deformadas/solubilizadas com resfriamento em água, ar e forno. Fonte de Co K α .

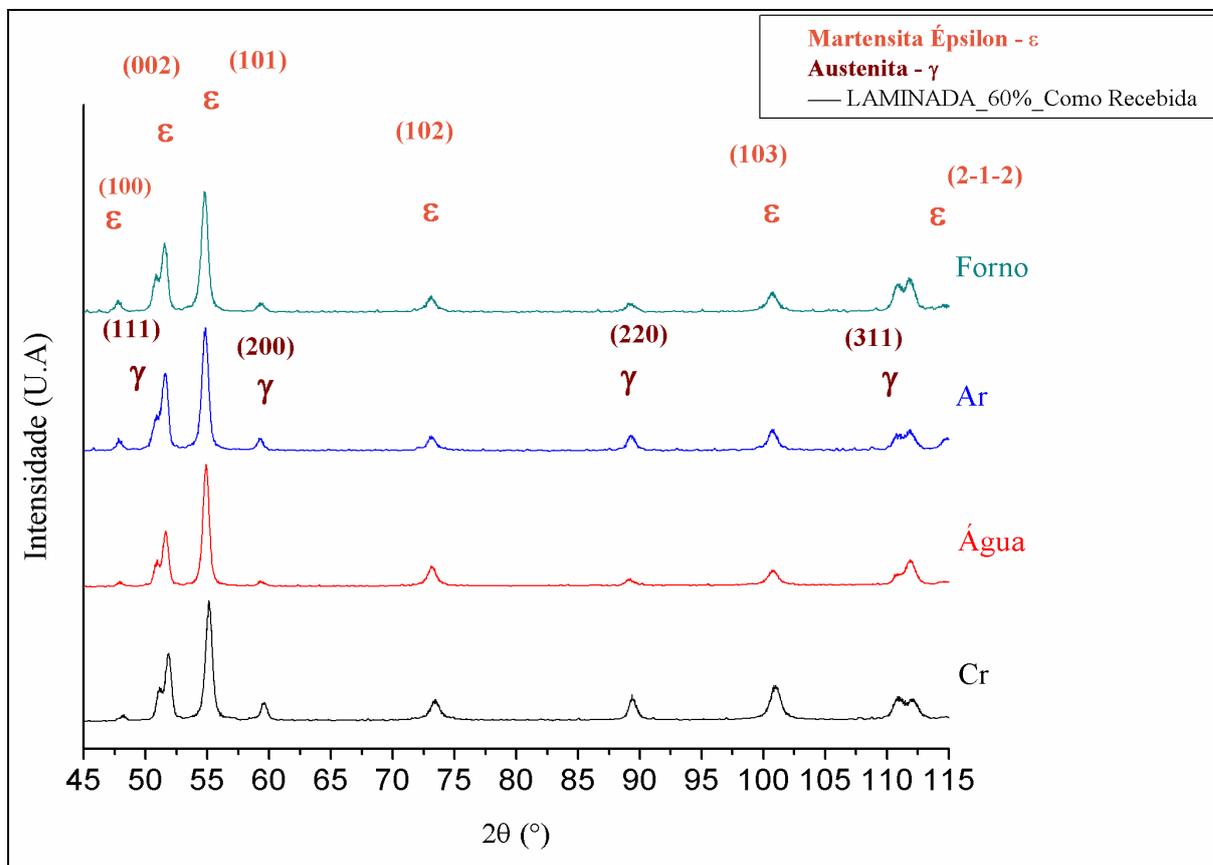


Fonte: o autor.

Podem-se observar na Figura 60 os picos ((111), (220), (220), (311)) característicos de uma fase com estrutura CFC e picos ((100), (002), (101), (103), (2-1-2)) característicos de uma fase com estrutura HC. O difratograma confirmou a presença das fases presentes nas amostras.

Na Figura 61, está ilustrado o difratograma das amostras deformadas a quente (Temperatura= 1000°C) com redução de 60% da espessura, e das deformadas/solubilizadas a 1100°C por 1 hora e 30 minutos com posterior resfriamento em água, ar e forno.

Figura 61 — Difratoograma das amostras laminadas 60% deformadas/solubilizadas com resfriamento em água, ar e forno. Fonte de Co K α .



Fonte: o autor.

Foram identificados os mesmo picos da Figura 60, picos característicos de um material com fase austenítica e picos característicos de uma fase com estrutura HC, que foram caracterizados como picos de Martensita- ϵ .

Observando a diferença de intensidade entre os picos das diferentes condições é possível identificar uma diferença de porcentagem de fases (γ - ϵ) presentes nas amostras. Esta afirmação pode ser confirmada através da quantificação das fases presentes no material. Nesta seção foram analisadas as quantificações pelo método da comparação direta, utilizando iguais e diferentes fatores de espalhamento atômico das fases. No cálculo, utilizando diferentes fatores de espalhamento atômico, os fatores de espalhamento da Martensita (f_{ϵ}) e da Austenita (f_{γ}) foram calculados como a soma dos fatores de espalhamento dos principais elementos presentes no aço.

Os fatores de espalhamento da Martensita e da Austenita são calculados mediante as seguintes funções:

$$f_{\varepsilon} = f_e + f_{Mn} + f_{Si} + f_{Cr} + f_{Ni} \quad (13)$$

$$f_{\gamma} = f_e + f_{Mn} + f_{Si} + f_{Cr} + f_{Ni} \quad (14)$$

Em diversos trabalhos (AHMED *et al.*, 1994; PARDAL, 2004) para efeito de simplificação, é comumente aplicada a quantificação considerando iguais e diferentes fatores de espalhamento de ambas as fases. As diferenças entre os valores da percentagem volumétrica de austenita ($\% \gamma$), considerando iguais e diferentes fatores de espalhamento não variaram. Os dados de composição química das fases utilizados para o cálculo dos fatores de espalhamento (f) encontram-se na Tabela 3.

Na Tabela 7 pode-se observar a fração volumétrica das fases austenítica e martensítica das amostras lixadas, com posterior ataque com solução de (95% de Peroxido de Hidrogênio e 5 % de Ácido Fluorídrico). O ataque foi realizado em todas as amostras, com o objetivo de retirar a camada deformada durante o lixamento. Aumentando assim a precisão da quantificação de fases realizada pelo autor.

Outro dado importante que se deve salientar é quanto aos valores do parâmetro de rede da fase martensítica presente nas amostras. Em um primeiro momento a quantificação foi realizada utilizando parâmetros de rede da Martensita- ε teóricos encontrados na técnica de EBSD através do software *CHANNEL 5*.

Posteriormente a quantificação foi realizada novamente, só que desta vez, os valores de parâmetros de rede da Martensita- ε foram os utilizados e calculados por (SAHU *et al.*, 2007) que mostrou resultados de uma liga com composição similar a liga estudada no presente trabalho. Valores estes encontrados na Figura 13.

Tabela 7 — Quantificação de fases por dados obtidos no DRX, para a liga Fe27Mn1Si.

Fases		Martensita-HCP		Austenita-CFC		Volume	
Condição	Resfriada	Parâmetro de Rede	(hkl)	Parâmetro de Rede	(hkl)	ϵ (%)	γ (%)
			(100)(002) (101)(102)		(111)(200) (220)(311)		
Fundido	—	a=b=2,5398/c=4,1049		a=b=c=34716		1,87	98,13
Deformada 80%	Como Recebido	a=b=2,5320/c=4,114		a=b=c=3,6038		18,90	81,10
	Em água	a=b= 2,5368/c=4,1032		a=b=c=3,6007		29,65	70,35
	Ao ar	a=b=2,5362/c=4,0965		a=b=c=3,6018		33,55	66,45
	Ao forno	a=b=2,5342/c=4,0963		a=b=c=3,6040		40,00	60,00
Deformada 60%	Como Recebido	a=b=2,5320/c=4,114		a=b=c=3,6049		16,20	83,80
	Em água	a=b=2,5368/c=4,1032		a=b=c=3,5625		20,54	79,46
	Ao ar	a=b=2,5362/c=4,0965		a=b=c=3,6015		23,00	77,00
	Ao forno	a=b=2,5342/c=4,0963		a=b=c=3,6013		26,73	73,27
Erro (+/-)		(0,0014-0,0026)		0,04		0,06	0,06

Fonte: o autor.

No presente estudo, três resfriamentos diferentes foram empregados após solubilização para as duas condições de deformação. O efeito do arrefecimento influenciou fortemente na evolução da microestrutura. O volume de Martensita- ϵ formado parece ser uma função da taxa de resfriamento. Isto também é ilustrado por um conjunto de micrografias ópticas apresentadas nas figuras das seções 5.2 e 5.3. Pode-se observar que após a nucleação, a fase HCP se desenvolve dentro do grão da Austenita como rede de placas densamente dispersas. Na Tabela 7 pode-se observar um aumento considerável da Martensita- ϵ com a diminuição da velocidade de resfriamento. Nas amostras brutas de fusão temos pouca porcentagem da Martensita- ϵ . A mesma estrutura bruta de fusão também foi encontrada nas

amostras laminadas a quente, que por sua vez aumentaram a porcentagem de Martensita- ϵ de ($\cong 2\%$) para ($\cong 19\%$) para a mais deformada e ($\cong 17\%$) para a menos deformada. O que nos leva a acreditar que a liga em estudo deforma-se quando aplicadas tensões térmicas e mecânicas. Já nas amostras arrefecidas em água podem-se observar menores valores da fase Martensita- ϵ chegando a ($\cong 30\%$) para as amostras (deformadas 80%) e ($\cong 21\%$) para as amostras (deformadas 60%). Pode-se afirmar que as maiores porcentagens de Martensita- ϵ foram encontradas nas amostras resfriadas ao ar e ao forno. As amostras com menores velocidades de resfriamento possuem um menor valor de EFE, provocando mais falhas de empilhamento e conseqüentemente mais Martensita- ϵ será formada. A variação de volume da Martensita- ϵ pode ser interpretada em termos da força motriz da transformação de fase, das várias falhas planares (empilhadoras e duplas) e dos tamanhos de grãos da austenita. Pois a composição do aço permanece constante durante as diferentes taxas de resfriamento (SAHU *et al.*, 2004).

A variação na quantidade de austenita metaestável no aço na presente investigação pode ser explicada através da Martensita anisotérmica, como proposto por Borgenstam *et al.* (1997). A Martensita anisotérmica é a Martensita formada durante o resfriamento isotérmico contínuo de temperaturas superiores à temperatura de M_s . Utilizando-se da Equação (1) presente neste trabalho a temperatura $M_{\epsilon s}$ da liga Fe27Mn1Si foi calculada ($M_{\epsilon s} \cong 41^\circ\text{C}$). SAHU *et al.* (2007) afirmaram que não se pode controlar a formação de Martensita- ϵ acima de M_s . Por outro lado, a Martensita- ϵ formada durante o rápido resfriamento em água deve ser atérmica, pois abaixo da temperatura M_s , não se faz necessária a aplicação de tensão para que ocorra a formação de Martensita- ϵ . (DAFÉ *et al.*, 2013). Estendendo este argumento para o presente estudo, como as amostras resfriadas ao ar e ao forno passam por processos contínuos e lentos, eles podem permitir a formação da Martensita- ϵ durante o resfriamento em temperaturas maiores do que a M_s e menores que M_d . Utilizando-se da Equação (2) presente neste trabalho a temperatura M_d da liga Fe27Mn1Si foi calculada.

O valor médio entre as amostras de diferentes tamanhos de grãos foi de ($M_d \cong 310^\circ\text{C}$). As tensões térmicas sofridas pela microestrutura durante o resfriamento provocam falhas de empilhamento devido ao cisalhamento dos planos provocando a formação de mais Martensita- ϵ . As falhas de empilhamento são criadas devido ao movimento de uma discordância parcial de Shockley no plano (111) da estrutura CFC (SAHU *et al.*, 2004).

Estes argumentos estão em excelente acordo com os resultados obtidos no presente estudo (Tabela 7). Portanto, é de particular interesse estudar a cinética da transformação da Martensita- ϵ para o aço alto Mn.

5.5 Ensaio de Dureza e Microdureza

As medidas de dureza foram realizadas nas amostras laminadas com deformações de 80% e 60% e com posterior tratamento térmico de solubilização. Foi medido o valor de dureza Vickers do material devido à dificuldade de cortar na serra de fita, constatando uma dureza elevada do material como recebido. Esta elevada dureza do material como recebido pode ser explicado devido à estrutura bruta de fusão com dendritas deformadas oriundas do processo de fundição com posterior laminação. Podem-se observar os valores de dureza das amostras ensaiadas na Tabela 8, seguindo a norma ASTM A370-17 a.

Para as amostras solubilizadas pode-se observar um decréscimo dos valores de dureza (HV). Este resultado mostra coerência com o processamento ao qual a liga foi submetida.

Tabela 8 — Valores de dureza Vickers para a liga Fe27mn1Si laminada a quente como recebida e solubilizada com resfriamento em água.

Condição	Resfriado	HV	Erro (+/-)
Deformada 80%- Como recebida	—	330	0,68
Deformada 60%- Como recebida	—	300	0,25
Deformada 80% Solubilizada	Em água	283	0,10
Deformada 60% Solubilizada	Em água	275	0,37

Fonte: o autor.

Os valores de dureza foram reduzidos graças ao tratamento térmico de solubilização. Mesmo com o arrefecimento das amostras em água, provocando um endurecimento superficial na amostra, a temperatura elevada de tratamento térmico fez reduzir bastante à dureza do material.

Já para os valores de microdureza, foram utilizadas apenas as amostras solubilizadas com resfriamento em água. As análises mostraram uma diferença de microdureza para as fases presentes (γ e ϵ). Um exemplo de uma região onde ocorreu o ensaio está ilustrado na Figura 62.

Figura 62 — Micrografia da amostra 80% deformada/solubilizada com estrutura austenítica e presença de Martensita- ϵ . Aumento 200x.



Fonte: o autor

Observando a Figura 62 e a região utilizada para a medição da microdureza, pode-se constatar um aumento da dureza nos grãos que possuem Martensita- ϵ no seu interior se comparado a grãos livres de Martensita- ϵ . O ensaio de medição de microdureza foi realizado com o objetivo de caracterizar a propriedade mecânica de dureza da fase Martensita- ϵ . Que apesar de ter uma estrutura HC (Hexagonal Compacta) e ser mais dúctil do que a Martensita- α' CCC (Cúbica de Corpo Centrado), ainda assim aumenta os valores de dureza do material que a possuir. Mas vale salientar que sua dureza ainda se encontra bem abaixo dos valores de dureza apresentados pela Martensita- α' . Foram realizadas 20 medições de microdureza (10 em grãos com Martensita- ϵ e 10 em grãos apenas austeníticos). Os resultados das médias dos valores encontrados estão ilustrados na Tabela 9.

Tabela 9 — Valores de microdureza para a liga Fe27mn1Si laminada a quente, solubilizada com resfriamento em água.

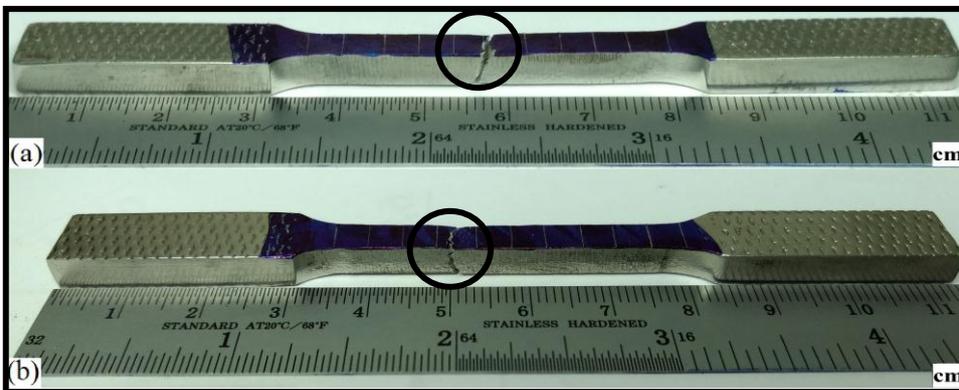
Condição	Resfriamento	Fases	Medidas Média-HV	Erro (+/-)
Deformada 80% Solubilizada	Em água	ϵ	250	0,4
		γ	187	0,6
Deformada 60% Solubilizada	Em água	ϵ	246	0,2
		γ	185	0,5

Fonte: o autor.

5.6 Ensaio de Tração

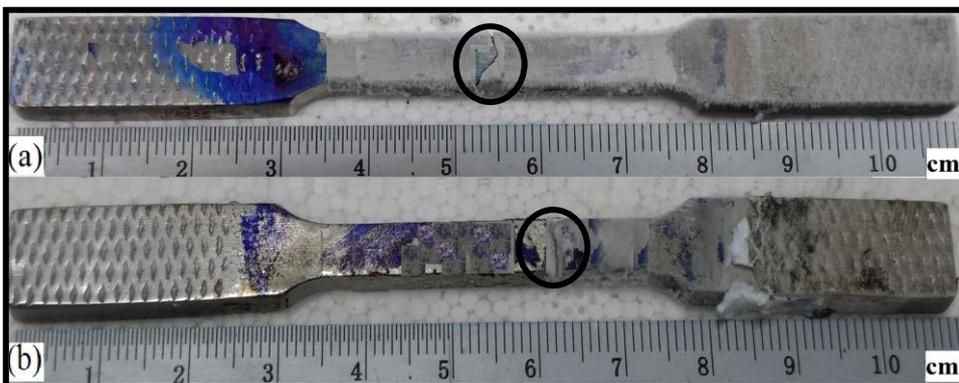
Os ensaios de tração foram realizados a temperatura ambiente ($\cong 25^{\circ}\text{C}$) e a temperatura criogênica ($\cong -196^{\circ}\text{C}$) com três corpos de prova retangulares, com tamanho reduzido. A Figura 63 e 64 apresenta as fotografias dos corpos de provas após os ensaios de ambas as deformações e condições de temperatura. Ambos corpos de prova apresentaram fratura característica de material com comportamento dúctil (círculo preto).

Figura 63 — Fotos dos corpos de prova de tração ensaiados em temperatura ambiente. (a) 80% deformada e (b) 60% deformada.



Fonte: o autor.

Figura 64 — Fotos dos corpos de prova de tração ensaiados em temperatura criogênica. (a) 80% deformada e (b) 60% deformada.



Fonte: o autor.

A Tabela 10 apresenta os valores das propriedades mecânicas obtidas pelos ensaios de tração da liga modelo de aço alto Mn em suas respectivas condições. Os valores de deformação apresentados nesta tabela foram calculados juntando os corpos de prova rompidos e medindo o comprimento final.

Tabela 10 — Propriedades mecânicas obtidas no ensaio de tração para o aço alto Mn.

Condição	Resfriamento	Temperatura de Ensaio	Tensão de Escoamento 0,2% (MPa)	Limite de Resistência (MPa)	Alongamento (%)
Deformada 80%	Em água	$\cong 25^{\circ}\text{C}$	333	722	34,26
Solubilizada	Em água	$\cong -196^{\circ}\text{C}$	446	972	27,98
Deformada 60%	Em água	$\cong 25^{\circ}\text{C}$	209	610	33,46
Solubilizada	Em água	$\cong -196^{\circ}\text{C}$	429	936	23,25
ERRO (+/-)	—	—	0,61	1,00	0,25

Fonte: o autor.

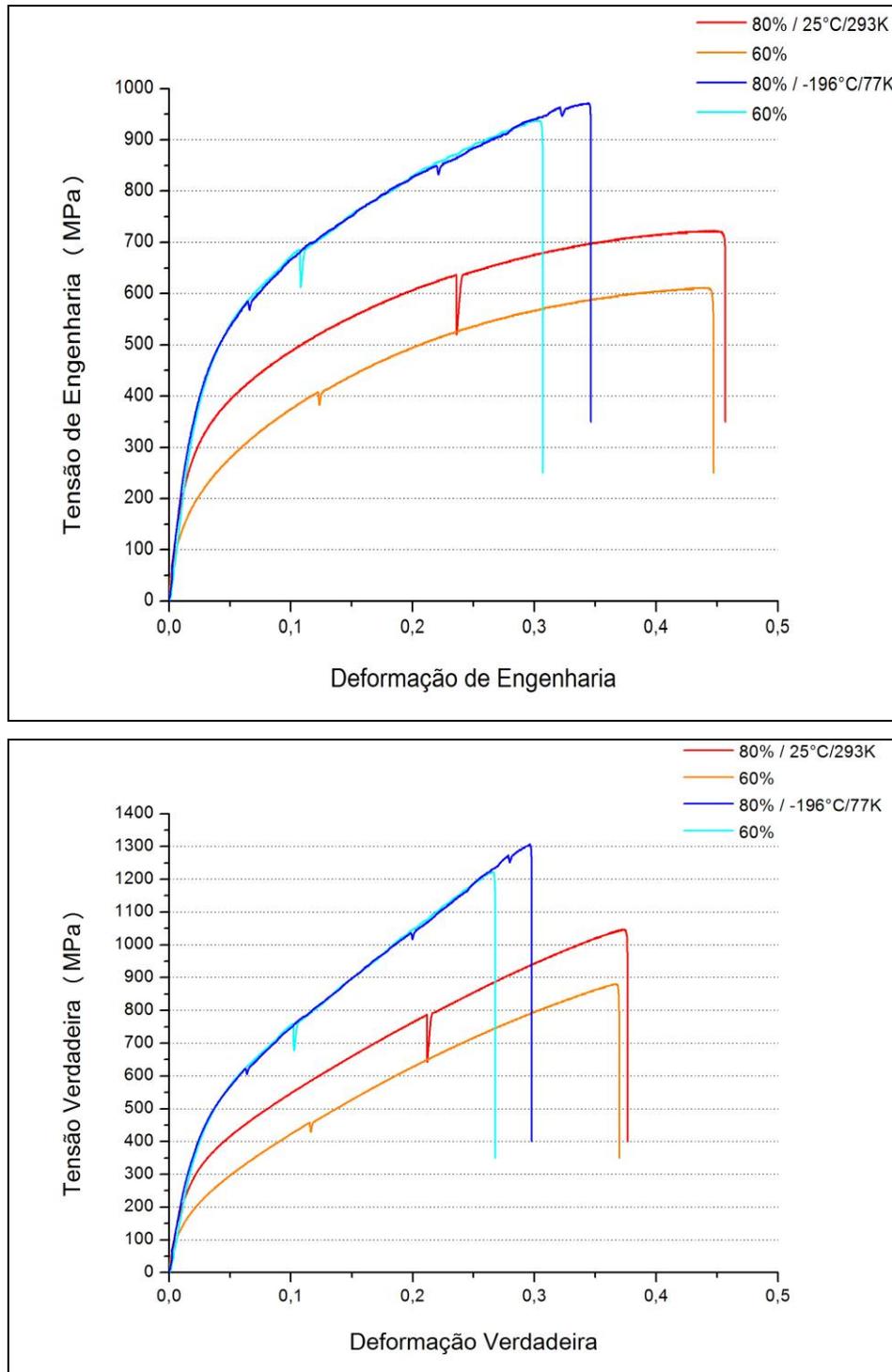
Comparando os resultados apresentados na Tabela 10 com os valores da Tabela 2 e 4 que exemplificam as propriedades mecânicas para aços utilizados na construção de vasos para armazenamento de gás natural liquefeito. Pode-se verificar que os valores de tensão limite de escoamento, de tensão limite de resistência à tração e de deformação, para a liga modelo de aço alto Mn em temperatura criogênica estudada, apresentam valores iguais ou superiores.

A razão para este comportamento se deve ao fato de a liga Fe27Mn1Si possuir elevados teores de Manganês, aumentando o campo austenítico, evitando assim a transição dúctil-frágil que ocorre em materiais metálicos com estrutura (CCC) a baixíssimas temperaturas (SUTTON, 2013).

Para avaliar o comportamento semelhante para cada condição de deformação a quente, as curvas tensão-deformação foram plotadas. Estão ilustradas as curvas tensão *versus* deformação de engenharia e verdadeira para as duas deformações (80%-60%) a quente, solubilizadas e arrefecidas em água.

Podem-se observar na Figura 65 as curvas das amostras ensaiadas em temperatura ambiente e criogênica, que melhor representam cada condição do aço alto Mn após ensaios de tração.

Figura 65 — Gráficos Tensão vs Deformação de engenharia e verdadeira. Temperaturas ambiente e criogênica para ambas as deformações da liga Fe27Mn1Si.



Fonte: o autor.

As curvas de tensão deformação que apresentam melhores resultados foram as de maior deformação. A variação na fração da Martensita- ϵ muito influencia na ductilidade de tração. A ductilidade dos aços com alto teor de Mn 80% deformado é menor, quase se

igualando a outra condição de menor deformação, devido à existência de cerca de 10 vol. % de Martensita- ϵ a mais do que a menos deformada. A Martensita- ϵ aumenta a resistência à tração e a tensão de escoamento. Os valores da tensão limite de resistência à tração são próximos para ambas às condições de deformação, entretanto a liga com maior deformação apresenta valor de tensão limite de escoamento superior ao das amostras menos deformadas. Essa pequena diferença é devido à pequena diferença de tamanho de grão e porcentagem de Martensita- ϵ entre as duas condições de deformação.

Pode-se então afirmar que as ligas obtiveram valores similares de alongamento e tensão limite de escoamento para ambas as temperaturas de ensaio. Já os corpos de prova mais deformados obtiveram melhores resultados quanto à tensão limite de resistência, podem-se justificar esses valores ao fato de que essas amostras possuem menor tamanho de grão e mais Martensita- ϵ , aumentando o efeito Hall-Petch.

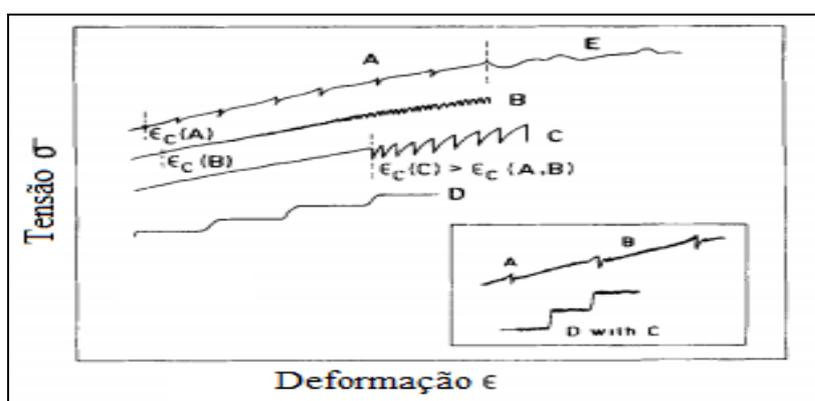
Grãos adjacentes geralmente possuem diferentes orientações cristalográficas e um contorno de grão em comum. Durante a deformação plástica, o escorregamento ou o deslocamento de discordâncias deve ocorrer neste contorno, de um grão “A” para outro “B”. Os contornos de grão funcionam como uma barreira a estes deslocamentos, por duas razões: como os dois grãos possuem diferentes orientações cristalográficas, a discordância, ao passar do grão A para o B, precisa alterar sua direção de deslocamento, o que se torna mais difícil à medida que as desorientações aumentam e a desordem atômica nos contornos de grão resulta na descontinuidade dos planos de escorregamento entre um grão e outro.

Assim, um material com grãos mais finos possui maior dureza e resistência mecânica do que um material com grãos grosseiros, pois os primeiros possuem mais contornos de grão (CALLISTER, 2008). A ductilidade foi amplamente reduzida em ambas às condições de deformação para as amostras ensaiadas a temperatura criogênica. Mas mesmo assim os valores ficaram dentro do exigido para a sua aplicação, apresentando valores dentro do especificado para a aplicação do aço na indústria de armazenamento e transporte de gás natural liquefeito. Os ensaios a temperatura criogênica para ambas as deformações apresentaram valores de limites de resistência mecânica superiores a 800 Mpa, limites de escoamentos superiores a 400 Mpa e porcentagens de deformação superior a 20%.

Pode-se notar a presença de “serrilhados” (V V V V) no decorrer da linha do gráfico de tensão versus deformação de engenharia e verdadeira. Estes serrilhados estão presentes em todos os gráficos plotados para a liga Fe₂₇Mn₁Si. Os serrilhados são devido à tensão dinâmica de envelhecimento (DSA) ou efeito Portevin-Le Chatelier (PL) (PORTEVIN

E LE CHATELIER 1923), decorrentes de interações entre átomos de soluto e/ou movimento de discordâncias. As características de cinco tipos de serrilhados podem ser observadas na Figura 66.

Figura 66 — Tipos de serrilhados.



Fonte: RODRIGUEZ (1984).

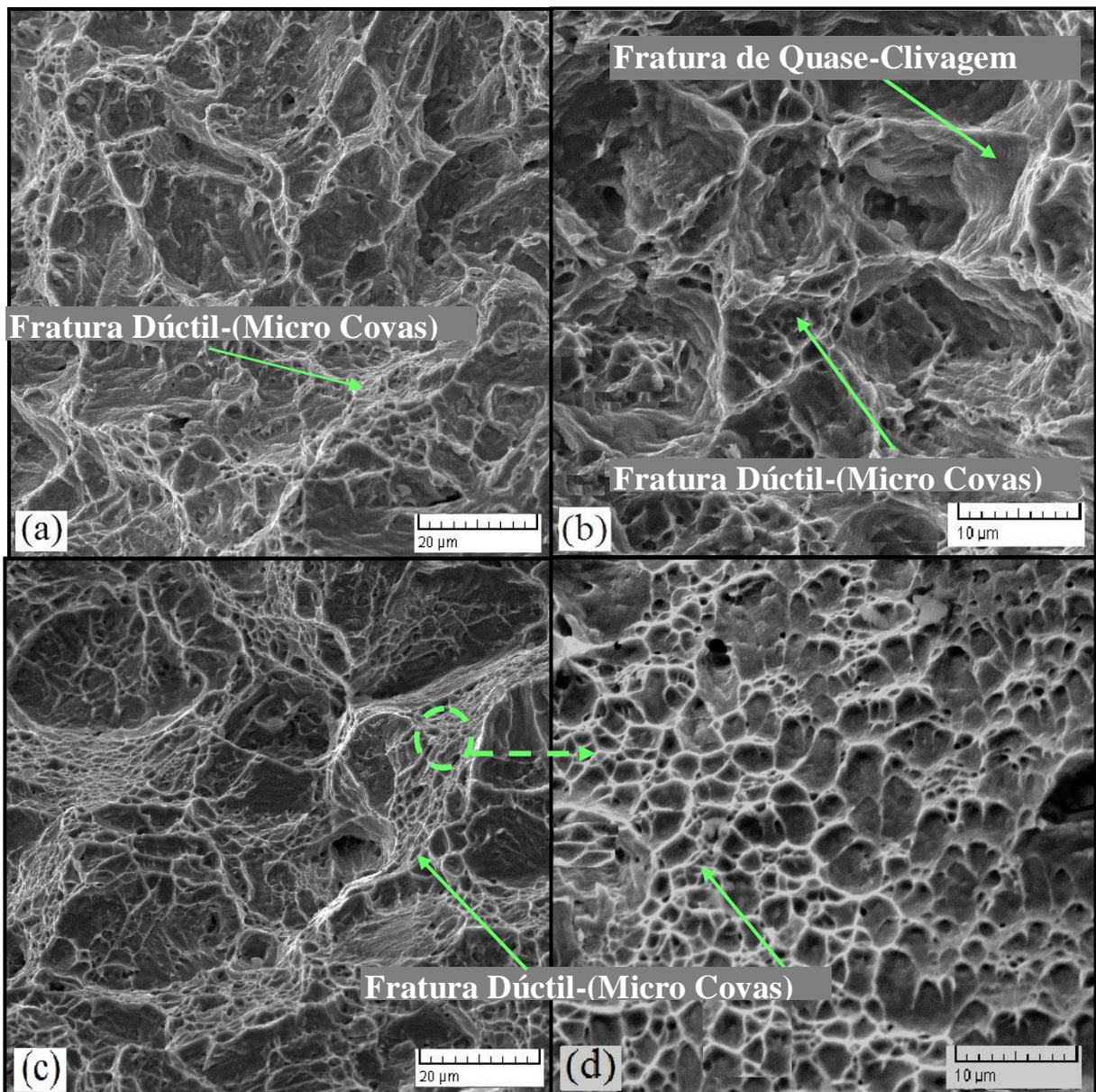
Alguns serrilhados ocorrerão sempre que houver um aumento instantâneo da densidade de discordâncias se movendo, na velocidade média das discordâncias ou em ambos. A interação do movimento de discordâncias com a DSA pode levar a aumentos bruscos da densidade de discordâncias e/ou velocidade média das discordâncias. Em ligas que sofram transformações de fases por movimento de discordância é comum aparecer fluxo serrilhado no ensaio tensão versus deformação (MANNAN E RODRIGUEZ 1972; SAMUEL E RODRIGUEZ 1975, 1980).

Outras condições para o aparecimento de serrilhados são altas taxas de deformação em baixas temperaturas onde os primeiros serrilhados são de tipo A ou B, e C aparece com o aumento da taxa de deformação e a redução da temperatura. Os serrilhados do tipo C são perdas de rendimento que ocorrem abaixo do nível geral da curva tensão versus deformação, portanto, é considerado devido ao desbloqueio de discordâncias.

Os serrilhados presentes na Figura 65 para ensaio a baixíssimas temperaturas podem ser caracterizadas como tipos combinados de A e B. Já os serrilhados em temperaturas ambientes são caracterizados como do tipo C, de acordo com a Figura 66. Os corpos de prova de tração após os ensaios foram examinados por MEV.

As fractografias foram caracterizadas quanto ao mecanismo de fratura ocorrida pelo formato da superfície fraturada de cada corpo de prova. Foram analisadas todas as superfícies dos corpos de prova ensaiados e assim selecionadas as fractografias que melhor representam as amostras para esta condição. As fractografias das amostras deformadas 80% solubilizadas com resfriamento em água estão apresentadas na Figura 67.

Figura 67 — Fractografia em MEV do corpo de prova laminado a quente 80% deformado/solubilizado, usinado, após ensaios de tração em temperatura (a) criogênica, aumento de 1500x e (b) 3000x, (c) ambiente, aumento de 1500x e (d) 3500x.



Fonte: o autor.

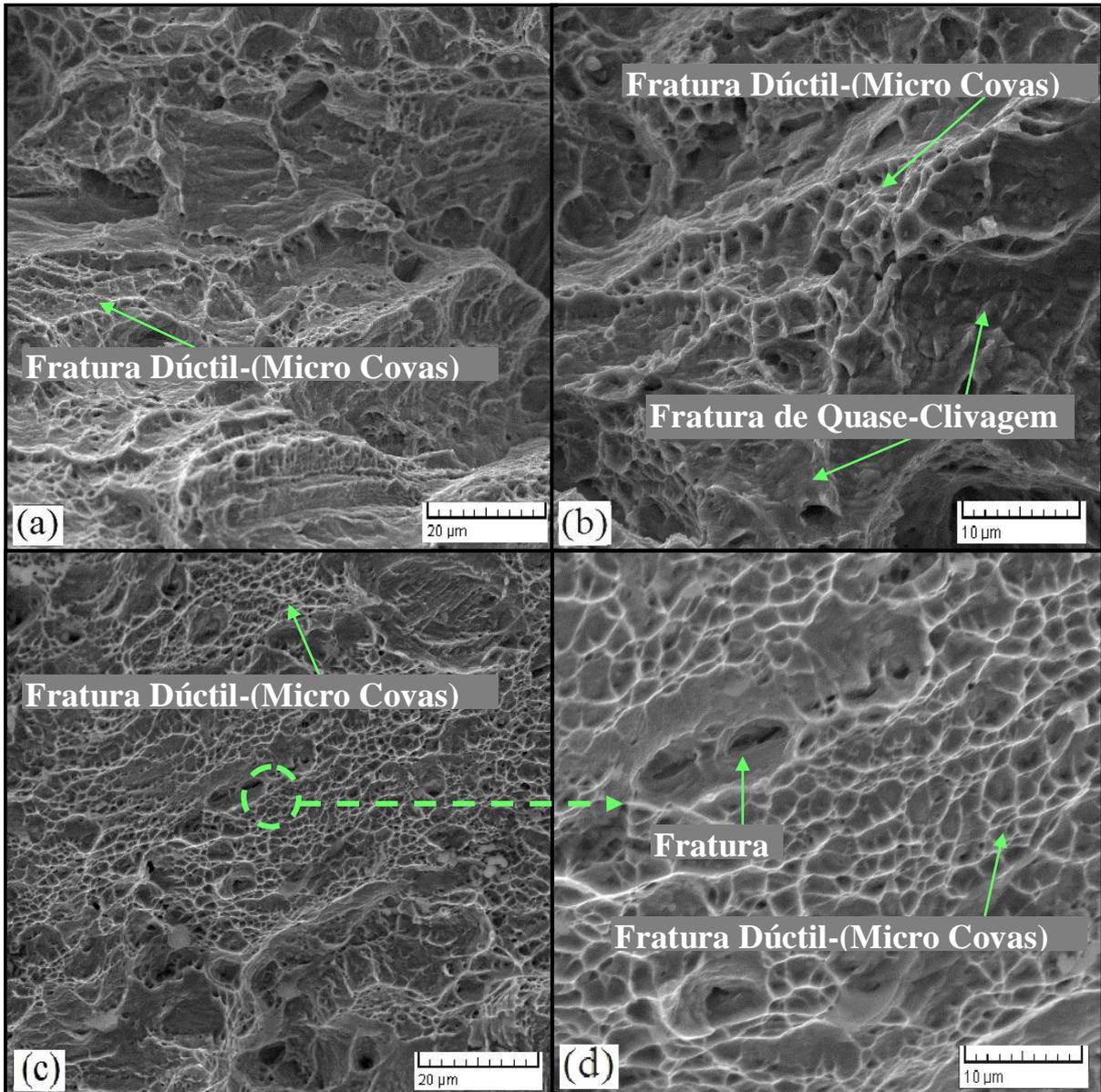
Nas fractografias ilustradas na Figura 67 (a,b,c,d) pode-se observar uma superfície mista nas amostras ensaiadas em temperatura ambiente, com *ductile-dimpled fracture* (fratura dúctil ondulada) com *micro-dimples* (pequenas covas, vazios), que são características de fratura dúctil e outras regiões de *quasi-cleavage* (quase clivagem) que caracterizam fratura frágil (setas em verde). O termo quase clivagem é utilizado devido ao fato de que as facetas presentes na superfície da fratura não são verdadeiros planos de clivagem (DIETER, 1981).

A Figura 67 (c) mostra dois locais de fratura de quase clivagem que provavelmente provêm das fases mais frágeis da amostra, neste caso a Martensita- ϵ . Nas duas temperaturas de ensaio, os corpos de prova mostraram o mesmo tipo de fratura mista como encontrado pelo autor para uma liga similar (LIANG, 2008). De um modo geral, a superfície de fratura das amostras de tração da liga Fe27Mn1Si é complexa com diferentes mecanismos que parecem operar simultaneamente.

Na Figura 68 estão ilustradas as fractografias para a condição deformada 60% solubilizada com resfriamento em água que apresentou características similares a da condição anterior. A Figura 68 (a) é uma imagem de baixa ampliação que mostra uma mistura de características de fratura frágil e dúctil. Por exemplo, alguns vazios e rachaduras de diferentes tamanhos foram observados como indicado pelas setas.

Em resumo pode-se afirmar sobre as Figuras 67,68 que as características de fratura dúctil, como presença de *micro-dimples* (micro-vazios) está presente nas duas deformações e temperaturas ensaiadas. Mas as superfícies das amostras ensaiadas em temperatura criogênica apresentam menor ductilidade, em comparação com as ensaiadas em temperatura ambiente. Entretanto comparando quanto à deformação as fraturas se mostraram bem similares.

Figura 68 — Fractografia em MEV do corpo de prova laminado a quente 60% deformado/solubilizado, usinado, após ensaios de tração em temperatura (a) criogênica aumento de 1500x e (b)3000x, (c) ambiente aumento de 1500x e (d) 4000x.

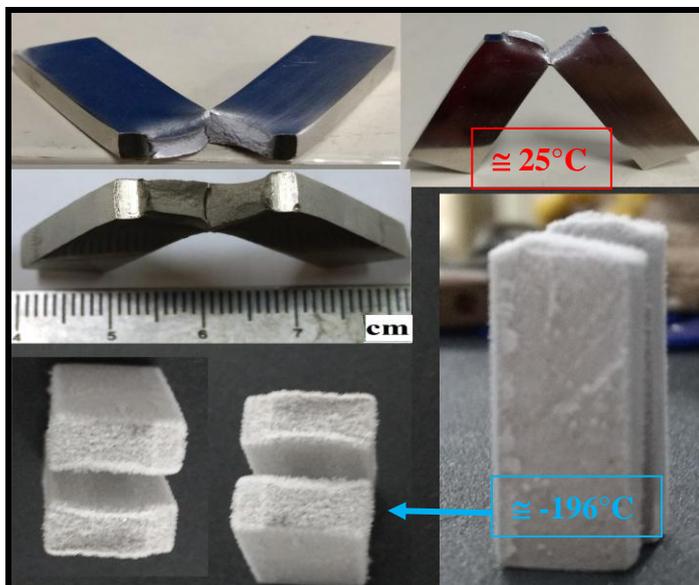


Fonte: o autor.

5.7 Ensaio de Energia de Impacto Charpy

Os ensaios de impacto Charpy-V foram realizados a temperatura ambiente ($\cong 25^{\circ}\text{C}$) e em temperatura criogênica ($\cong -196^{\circ}\text{C}$) com três corpos de prova retangulares, com tamanho 5x10x55 mm e entalhe – “V”, para cada deformação do aço alto Mn. A Figura 69 apresenta as fotografias dos corpos de provas após o ensaio de ambas as condições da liga.

Figura 69 — Corpos de prova após ensaio de impacto Charpy a temperatura ambiente, e após o ensaio de impacto Charpy a temperatura criogênica para ambas as deformações da liga Fe27Mn1Si.



Fonte: o autor.

A Figura 69 apresenta os corpos de prova de impacto apresentando um comportamento dúctil, pois a superfície da fratura apresentou aspecto fosco e fibroso, e também pela deformação lateral na região de impacto do martelo. Para os corpos de prova de impacto ensaiados a baixas temperaturas estão ainda sob o efeito da temperatura, por isso essa aparência superficial branca, mas também mostraram formações pontiagudas nas laterais e superfície de fratura dúctil. Na Tabela 11 são apresentados os resultados dos valores da energia absorvida através da realização dos ensaios de energia de impacto Charpy-V, realizados à temperatura ambiente ($\cong 25^{\circ}\text{C}$) e criogênica ($\cong -196^{\circ}\text{C}$) nos corpos de prova obtidos a partir da liga modelo do aço alto Mn. O valor obtido pela energia absorvida nos corpos de prova com tamanho padrão foi calculado utilizando a referência (KIM *et al.*, 2016). Os autores propuseram uma fórmula para estimar os valores de energia de impacto Charpy para diferentes dimensões de corpos de prova. Onde KV_{10-US} é a energia para o corpo de prova padrão e KV_{B-US} é a energia do corpo de prova correspondente às outras dimensões que se necessita encontrar.

$$\frac{KV_{B-US} \cdot 10}{KV_{10-US} \cdot B} = 1 - \frac{0.5 \cdot \exp\left\{\frac{2 \cdot \left(\frac{KV_{10-US}}{B} - 44.7\right)}{17.3}\right\}}{1 + \exp\left\{\frac{2 \cdot \left(\frac{KV_{10-US}}{B} - 44.7\right)}{17.3}\right\}}$$

(15)

Tabela 11 — Valores de energia obtidos no ensaio de impacto Charpy e calculados para o aço criogênico.

Sentido Transversal				
Condição	Resfriamento	Energia Absorvida (T≅ 25°C)	Energia Absorvida (T≅ -196°C)	
5x10x55 mm (Ensaiado)				
Deformada 80% Solubilizada	Em água	55	25	(J)
Deformada 60% Solubilizada	Em água	48	23	(J)
10x10x55 mm (Calculado)				
Deformada 80% Solubilizada	Em água	110	50	(J)
Deformada 60% Solubilizada	Em água	96	46	(J)

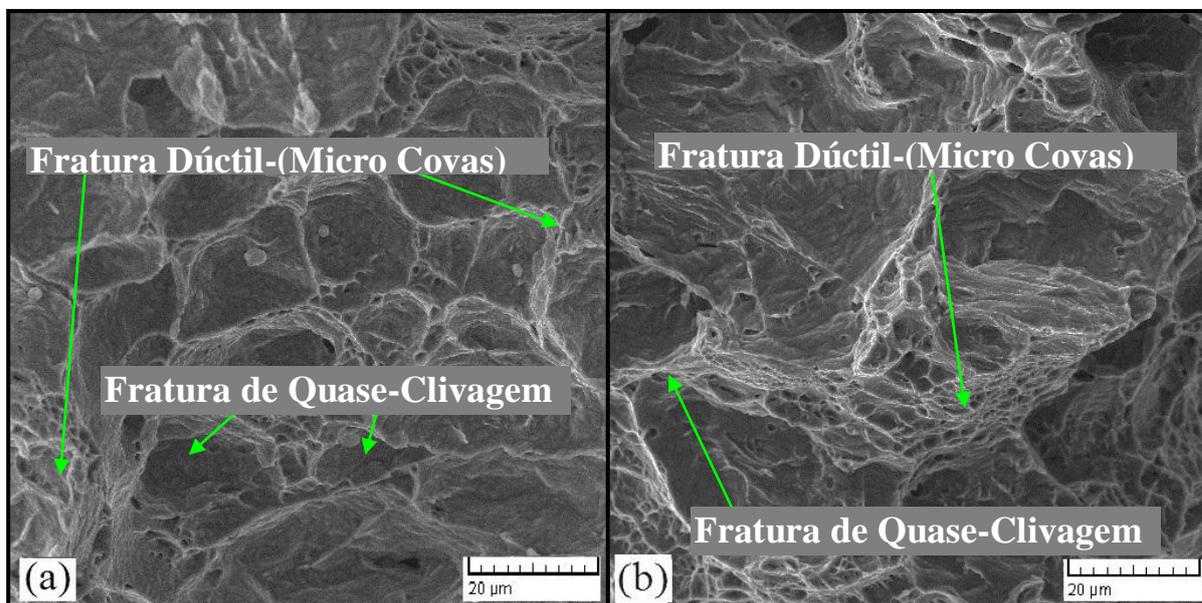
Fonte: o autor.

Os valores de energia absorvida nos ensaios de impacto Charpy a temperatura ambiente e criogênica foram superiores aos valores exigidos na literatura para a aplicação na qual se deseja empregar a liga em estudo. Podem-se comparar os valores da Tabela 11 com os valores presentes na Tabela 2. Os valores de energia absorvida são característicos de um material dúctil, mesmo a baixíssima temperatura ainda manteve ótimos valores de energia absorvida.

Após os ensaios os corpos de prova de energia de impacto Charpy foram examinados por MEV e suas fractografias foram caracterizadas quanto ao mecanismo de fratura ocorrida pelo formato da superfície fraturada. Foram selecionadas as fractografias que mais representam cada condição aplicada na liga. As fractografias da superfície fraturada que melhor representam a liga modelo de aço alto Mn são apresentadas na Figura 70.

Examinando as fractografias obtidas em MEV do aço criogênico, verificou-se um comportamento típico de fratura mista dúctil-frágil, como mostrado na Figura 70(a). Na Figura 70(b) está presente o mecanismo de fratura dúctil apresentando *dimples* e regiões de quase clivagem.

Figura 70 — Fractografia em MEV do corpo de prova laminado a quente 80% deformado/solubilizado, usinado, após ensaios de energia de impacto Charpy em temperatura (a) criogênica e (b) ambiente, aumento de 1500x.



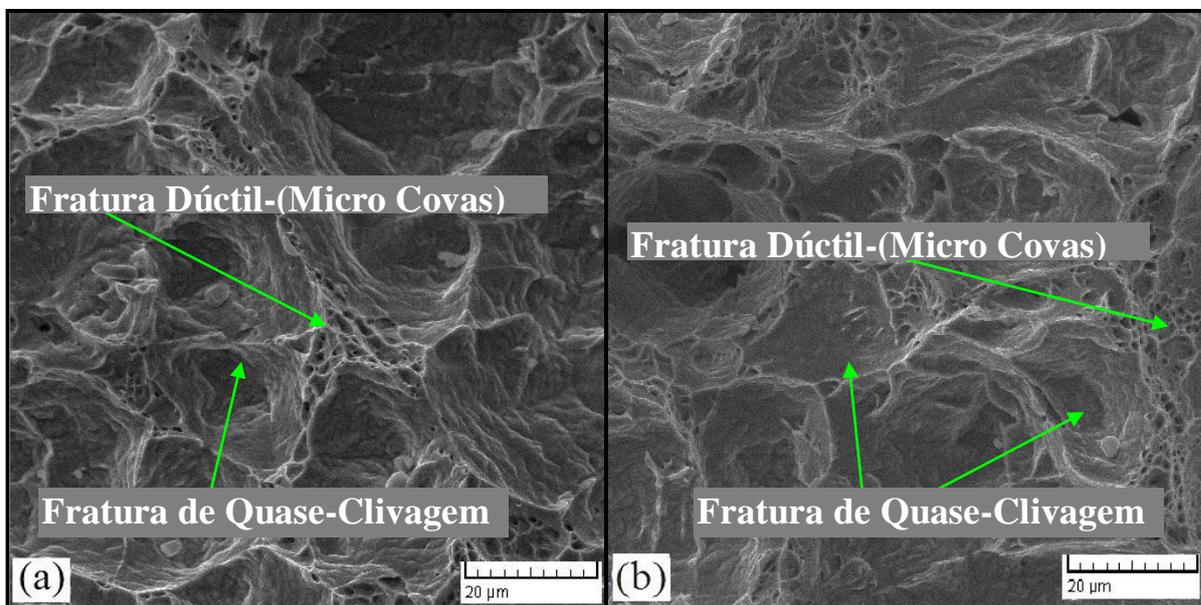
Fonte: o autor.

Esta característica se deve ao comportamento dúctil do material e a estabilidade da Austenita conseguida através dos altos valores de Manganês do aço. Esta estabilidade de materiais com estrutura CFC como a Austenita, evita que a transição dúctil frágil ocorra no material a baixas temperaturas, embora se perceba uma maior ductilidade na fratura do corpo de prova ensaiado em temperatura ambiente confirmado pelo alto valor de energia absorvida já apresentada na Tabela 11, o aço apresentou boas propriedades de ductilidade e tenacidade a baixíssimas temperaturas.

Pode-se afirmar também analisando a Tabela 11 que o maior percentual de Martensita- ϵ em (quase 10%) da amostra 80% deformada em relação à condição menos deformada não interferiu negativamente nos valores de ductilidade. Deve-se atribuir o fato de que a Martensita- ϵ é menos prejudicial para a ductilidade dos materiais do que a Martensita- α' .

As fractografias da superfície fraturada que representam os corpos de prova de impacto Charpy da condição 60% deformada ensaiados em temperatura ambiente e criogênica são apresentadas na Figura 71.

Figura 71 — Fractografia em MEV do corpo de prova laminado a quente 60% deformado/solubilizado, usinado, após ensaios de energia de impacto Charpy em temperatura (a) criogênica e (b) ambiente, aumento de 1500x.



Fonte: o autor.

Analisando a superfície após os ensaios de impacto nas fractografias em MEV desta condição, verificou-se um comportamento típico de fratura mista dúctil-frágil, como mostrado na Figura 71(a). Pode-se observar também mecanismo de fratura dúctil apresentando poucos *dimples* e regiões de quase clivagem, como observado na Figura 71(b). Esta característica se deve ao comportamento menos dúctil do material em relação a amostra 80% deformada.

Percebe-se uma pequena diferença na ductilidade no material através da superfície de fratura dos corpos de prova ensaiados em temperatura ambiente e criogênica, fato este confirmado pelo mais baixo valor de energia absorvida apresentado na Tabela 11, para a amostra menos deformada.

Os valores de absorção de energia das amostras 60% deformadas sofreram uma redução, mas ambas as deformações acabaram tendo valores similares de absorção em ambas as temperaturas de ensaio.

5.8 Resistência à Corrosão

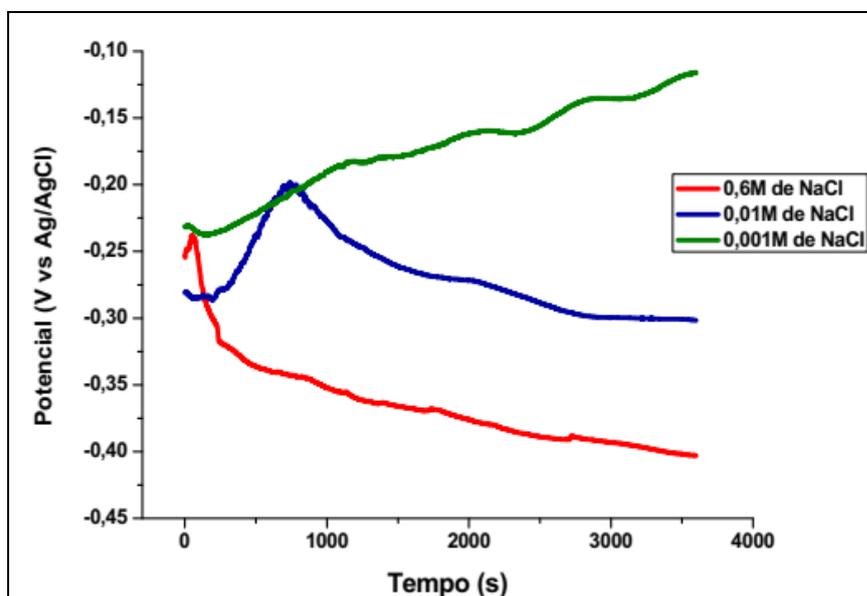
Neste tópico vamos analisar a resistência à corrosão da liga Fe27Mn1Si, deformada e solubilizada a 1100°C com posterior resfriamento em água. Para a determinação da concentração da solução, foi utilizado o aço 9% níquel devido a ser a liga mais utilizada atualmente para as aplicações criogênicas e por ser referência em comparação às ligas de aço alto Manganês. Foram obtidas curvas de Potencial de Circuito Aberto (OCP) e Polarização Linear Anódica para determinar a concentração das soluções.

5.8.1 Solução de NaCl

No decorrer da pesquisa bibliográfica relacionada à corrosão em aços criogênicos com composições similares, foi encontrado a utilização de uma solução 0,6M de NaCl, logo de início foi utilizada esta concentração para iniciar os testes. Após a realização dos ensaios de OCP e polarização linear anódica na concentração 0,6M de NaCl não foram obtidas as curvas esperadas. Como medida corretiva foram realizados os testes em uma solução com concentração de 0,01M de NaCl, obtendo ainda resultados parecidos com a concentração anterior. Então foi utilizada uma solução com concentração ainda menor de 0,001M de NaCl, onde foram obtidas as curvas esperadas, similares às encontradas na literatura, onde é possível estudar o comportamento do aço na solução.

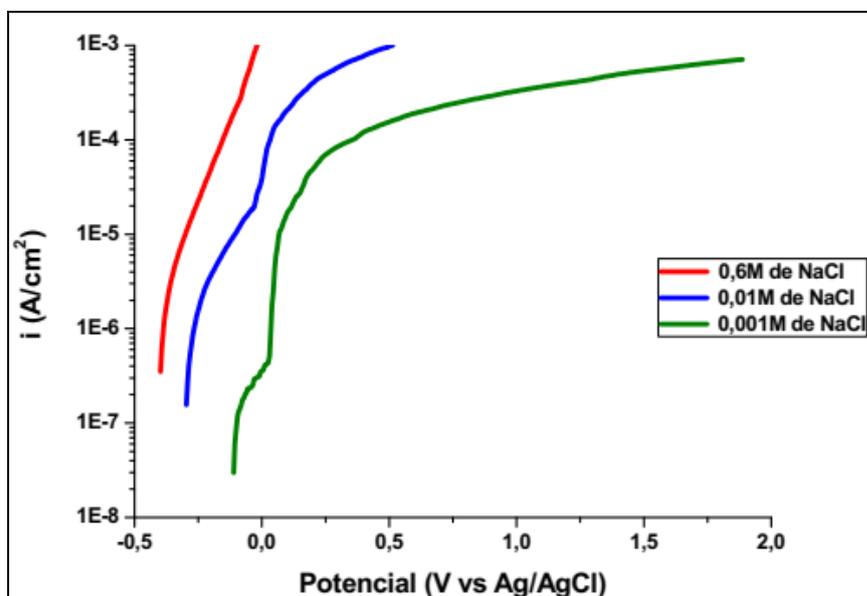
Na Figura 72 podem-se observar as curvas de OCP das amostras do aço 9% níquel nas diferentes concentrações da solução. Analisando o comportamento da liga de aço 9% de Níquel nas curvas de OCP em várias concentrações de solução de NaCl, evidenciou-se que à medida que a concentração da solução foi reduzida, o potencial de OCP ficou menos negativo. Analisando o comportamento do aço 9% níquel no ensaio de polarização linear anódica em várias concentrações de NaCl, como aparece na Figura 73, pode-se dizer que nos ensaios realizados em soluções com maiores concentrações foram obtidas curvas que impossibilitaram os estudos da resistência a corrosão. Nas concentrações mais elevadas, ocorreu a dissolução do material. Mas já nas menores concentrações se obteve como resultado uma curva onde é possível analisar a resistência à corrosão do aço.

Figura 72 — Curvas de OCP do aço 9% Níquel em soluções com diferentes concentrações de NaCl.



Fonte: FLOREZ, (2017).

Figura 73 — Curvas de Polarização Linear Anódica do aço 9% Níquel em soluções com diferentes concentrações de NaCl.

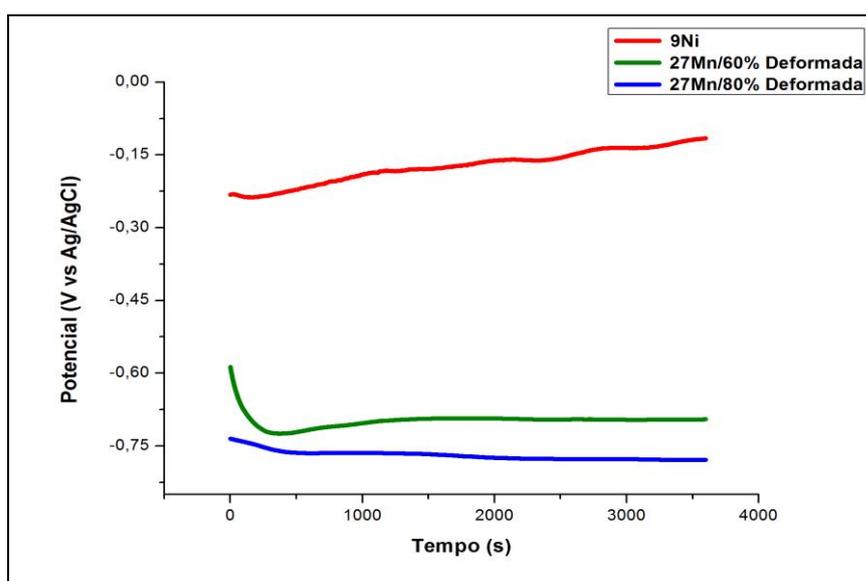


Fonte: FLOREZ, (2017).

Assim foi ajustada a concentração da solução, solução esta onde os ensaios de resistência à corrosão foram realizados durante o presente trabalho. A variação do potencial de circuito aberto (OCP) em função do tempo para as duas condições do aço alto Mn

avaliadas foram imersas em solução artificial de (0,001M de NaCl). A curva apresentada para cada condição da liga Fe27Mn1Si foi escolhida por ser a mais representativa dos testes realizados em triplicata de cada condição de tratamento termomecânico em que a liga foi submetida. Os ensaios foram realizados a temperatura ambiente (~25°C). Após a determinação da concentração da solução, foram feitos os ensaios de potencial do circuito aberto (OCP) e polarização linear. Também foi medido o pH das soluções antes e depois dos ensaios e foi medida a condutividade da solução. Nas Figuras 74 a 75 se mostram as curvas de OCP, polarização linear dos aços para aplicação criogênica estudados em solução 0,001M de NaCl. Na figura 74 se observa as curvas de OCP em solução 0,001M de NaCl – nelas pode-se observar que o aço 9% níquel teve um comportamento mais nobre comparado com os aços alto Manganês.

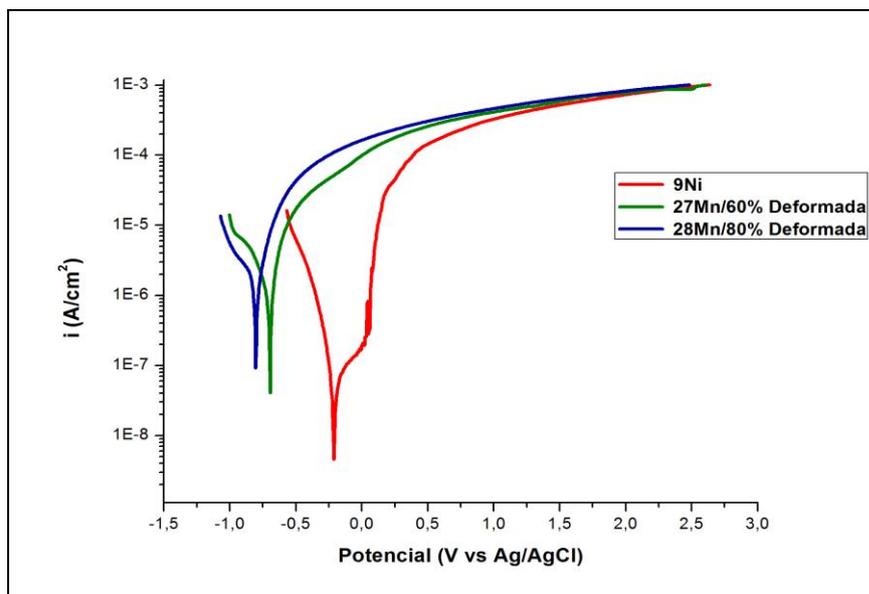
Figura 74 — Curvas de OCP em solução aquosa 0,001M de NaCl, do aço 9%Ni e da liga Fe27Mn1Si, (80-60%) deformada, solubilizada a 1100°C/1h, resfriada em água.



Fonte: o autor.

A Figura 75 mostra as curvas de polarização linear em solução 0,001M de NaCl do aço alto Manganês após deformado/solubilizado e do aço 9% níquel. Pode-se observar que da mesma forma como apresentado por (FLOREZ, 2017), aços alto Mn não apresentam comportamento passivante. Isso é um indicativo da baixa resistência à corrosão destes aços neste meio, tal como foi mencionado também por Hamada (2006).

Figura 75 — Curvas de Polarização Linear em solução aquosa 0,001M de NaCl, do aço 9%Ni e da liga Fe27Mn1Si, (80-60%) deformada, solubilizada a 1100°C/1h, resfriada em água.



Fonte: o autor.

Pode-se observar que o aço 9% níquel apresentou um melhor comportamento do que os aços alto Manganês. Isso se deve à formação de uma camada protetora que desaparece com o aumento do potencial e corrente. Dos aços alto Manganês se pode observar que, com o aumento da deformação empregada na liga, a resistência à corrosão diminui um pouco. Pode-se justificar pela maior quantidade de contornos por área, devido à quantidade de micro poros e a maior presença de Martensita- ϵ que contribuem para que ocorra mais rapidamente a oxidação da superfície. Isso foi confirmado com o potencial de corrosão (E_{corr}) onde o aço 9% níquel mostrou um valor mais positivo, o que evidencia uma superfície menos ativa em comparação com os aços com elevados teores de Manganês neste meio. Os valores medidos estão na Tabela 12.

Tabela 12 — Potenciais de Corrosão (E_{corr}) da liga Fe27Mn1Si em solução 0,001M de NaCl.

Potencial de Corrosão E_{corr} (V)		
9% Níquel	27% Manganês 60% Deformada	27% Manganês 80% Deformada
-0,213	-0,694	-0,805

Fonte: o autor.

Foi medido também o pH da solução antes e depois dos ensaios de OCP e polarização. Na Tabela 13 está ilustrado a média dos pHs da solução 0,001M de NaCl antes e depois dos ensaios.

Tabela 13 — Medidas de pH da solução 0,001M de NaCl antes e depois do ensaio de polarização para as três ligas ensaiadas.

Média do pH da solução 0,001M de NaCl	
Antes do Ensaio	Após o Ensaio
7,16	7,44

Fonte: o autor.

De acordo com Florez (2017) que estudou os diagramas de Pourbaix para um pH normalizado para 7,0 utilizando a mesma solução, nos aços com altos teores de Manganês e Níquel, os elementos Mn e Fe têm a tendência de passar para solução como íons e o Silício tem a tendência de formar SiO₂ hidratado. Os aços alto manganês apresentaram um comportamento inferior ao do aço 9% níquel, pela maior quantidade de Mn na sua composição, O Mn têm alta afinidade de sair da matriz metálica e passar como íons para a solução, além de formar óxidos não protetores na superfície da amostra, quando estão em soluções aquosas. O mesmo comportamento pode ser observado nos ensaios de resistência à corrosão do aço Fe27Mn1Si utilizado neste trabalho.

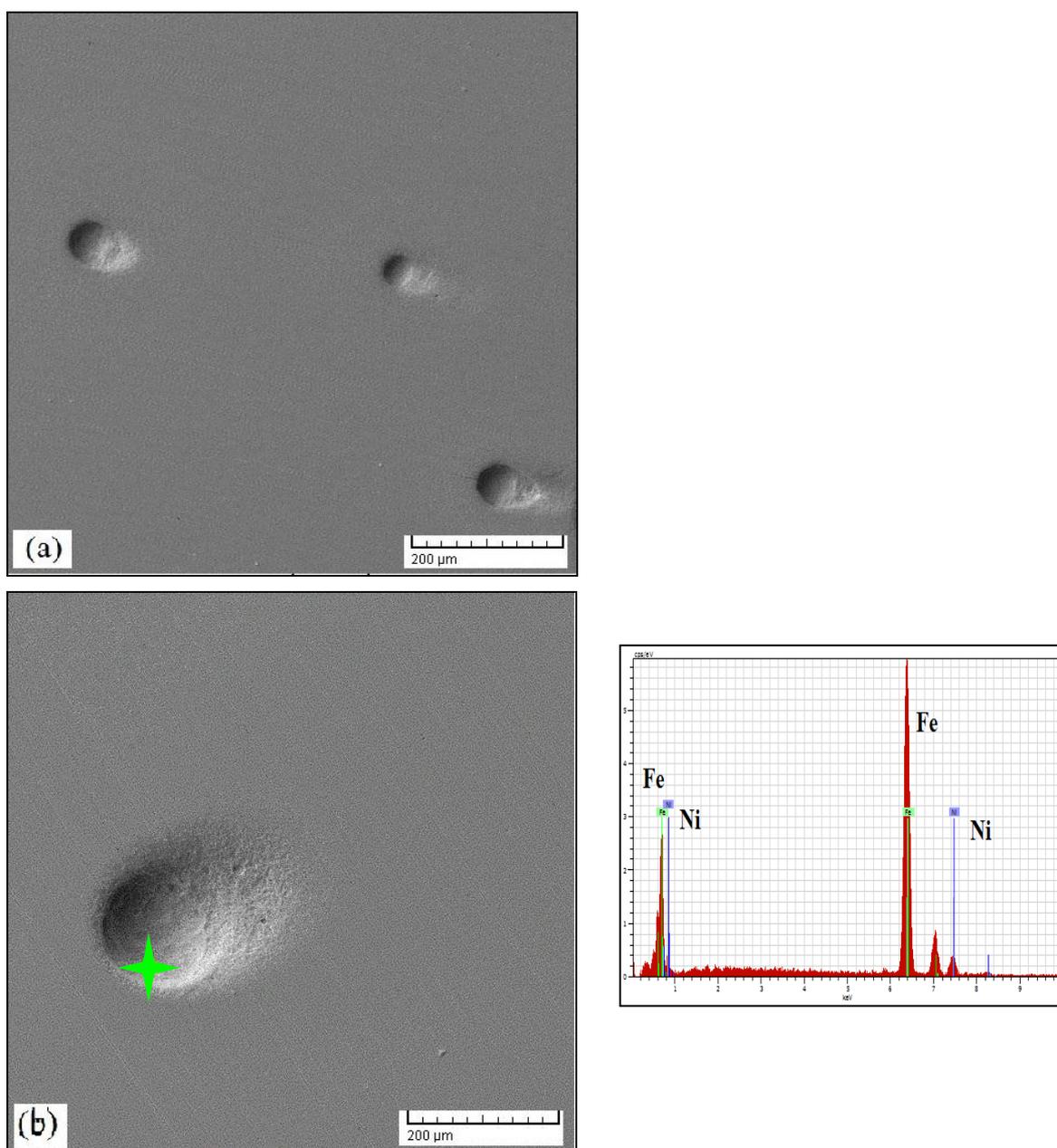
5.8.2 Análise do Produto de Corrosão

A varredura durante os ensaios de polarização linear foi encerrada quando a corrente atingiu 1mA, a fim de garantir a integridade da amostra e a possibilidade de caracterização de sua superfície através de MEV e técnica de EDS, para a obtenção de imagens e composição dos produtos de corrosão.

Na Figura 76, no item (a) se pode observar uma imagem obtida por microscopia eletrônica de varredura com aumento de 100X da amostra do aço 9% Níquel, após os ensaios de polarização linear. É possível ainda notar marcas do lixamento, mas pode-se observar também a presença de grandes pites e a não formação de produtos de corrosão na superfície da amostra. Na imagem do item (b) se tem uma imagem obtida com aumento de 200X por MEV, onde se observou com mais detalhes os pites encontrados na superfície do aço 9% de

Níquel depois do ensaio de polarização, onde se pode observar a presença de pequenos buracos dentro do pite, que ajudam em seu crescimento.

Figura 76 — Micrografia eletrônica de varredura dos produtos de corrosão do aço 9% níquel em solução aquosa 0,001M de NaCl. (a) aumento 100x. (b) aumento 200x.



Fonte: o autor.

Na Figura 76 está presente o resultado da medição feita por EDS dos produtos de corrosão do aço 9% níquel, onde foi observada sua composição através dos picos dos elementos Fe e Ni. Local de onde foi realizada a quantificação está ilustrado em verde.

A Tabela 14 mostra a quantificação das medidas feitas na análise EDS dos produtos de corrosão mencionados anteriormente. Revisando os resultados dos EDS, feitos tanto na superfície como nos pites, encontraram-se picos de ferro e níquel. Estes são os elementos principais que compõem o aço e os valores são semelhantes à composição química da liga. Não foram encontrados outros elementos que possam indicar a presença de produtos de corrosão nas medidas feitas com EDS sobre a superfície da amostra do aço 9% Níquel.

Tabela 14 — Resultado do EDS quantificado por elementos dos produtos de corrosão do aço 9% níquel em solução 0,001M de NaCl.

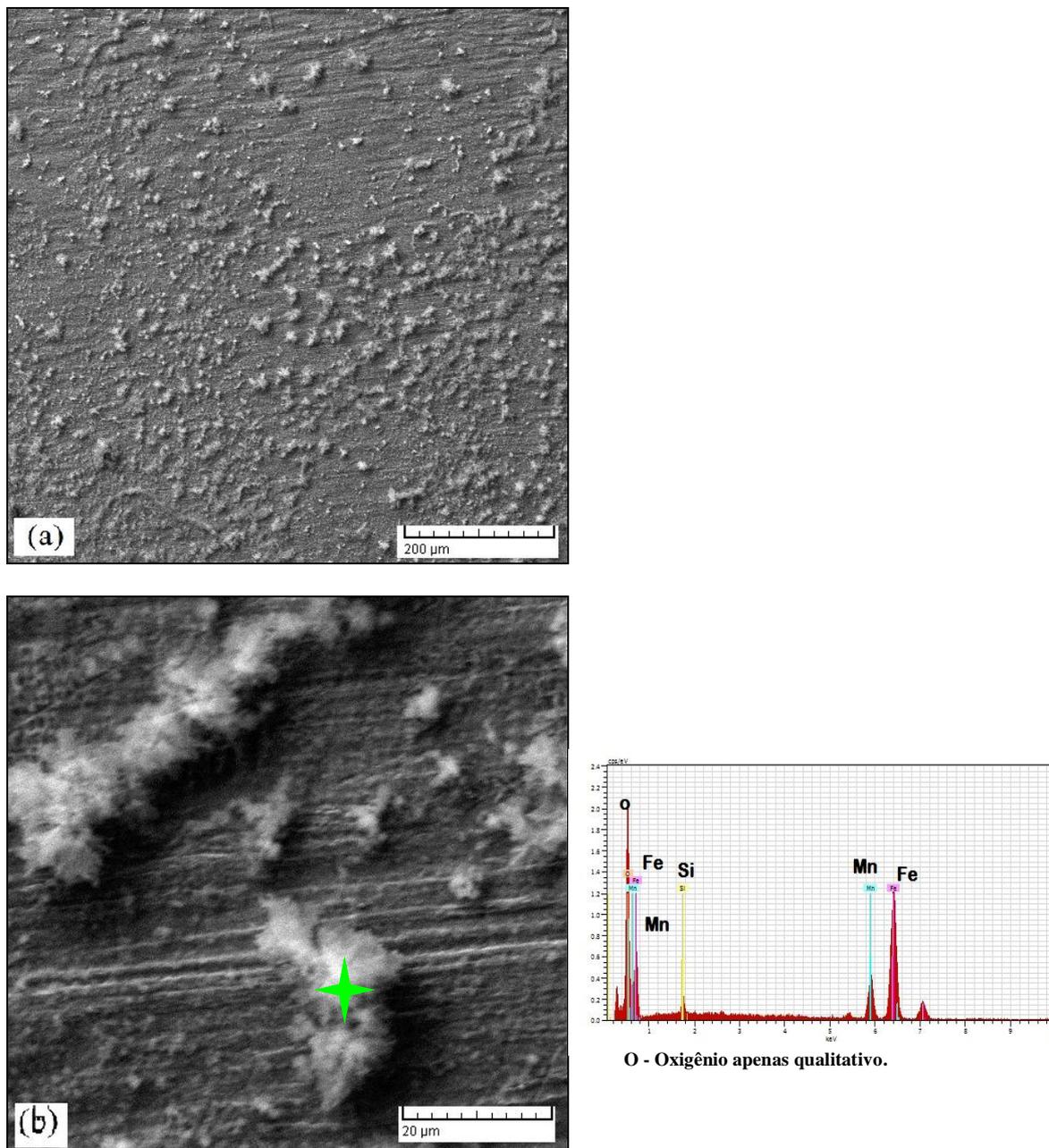
Composição do espectro de Aquisição:						
El	AN	Series	Unn. [%p]	C Norm. [%p]	C Atom. [at.%p]	C Erro [%]
Fe	26	K - series	85,17	90,64	91,05	2,3
Ni	28	K - series	8,80	9,36	8,95	0,4
Total			93,97	100,00	100,00	

Fonte: o autor.

Na Figura 77, no item (a) se pode observar uma imagem obtida por microscopia eletrônica de varredura com aumento de 200x da amostra do aço alto Manganês 80% deformada e solubilizada a 1100°C/1h resfriada em água após os ensaios de polarização linear. Pode-se observar uma camada de produtos de corrosão em toda a superfície da amostra. No item (b) pode-se observar uma imagem obtida com aumento de 2000x no MEV, onde é possível identificar a camada de produtos de corrosão formada na superfície. Estes produtos de corrosão passam diretamente ao eletrólito, isso foi observado pela cor amarela da solução após o ensaio, tal como foi descrito por (OPIELA *et al.*, 2009).

Pode-se observar também uma oxidação generalizada, condição está que está de acordo com os resultados obtidos nas Figuras 76 e 77. Na mesma Figura 77 item (b) pode-se observar o resultado da medição pontual feita por EDS dos produtos de corrosão do aço alto Manganês na condição citada no título. Foi observada a composição através dos picos dos elementos Fe, Mn, Si e O.

Figura 77 — Micrografia eletrônica de varredura dos produtos de corrosão em solução aquosa 0,001M de NaCl, da liga Fe27Mn1Si, 80% deformada, solubilizada a 1100°C/1h, resfriada em água.



Fonte: o autor.

A Tabela 15 mostra a quantificação dos elementos das medidas feitas na análise EDS dos produtos de corrosão mencionados anteriormente. Analisando os resultados do EDS feitos nos produtos de corrosão, descobriu-se que a camada encontrada tem Ferro, Manganês, Silício e Oxigênio, o que indica que se têm principalmente óxidos destes elementos. Também

se encontraram pequenos picos dos elementos Cromo e Silício, que também formam óxidos na superfície da amostra. É importante mencionar que diferentemente das ligas com Ni e Cr, como já mencionado anteriormente, o alto teor de Manganês influencia negativamente na resistência a corrosão. Ele tem a tendência de passar para a solução como íons, deixando espaços na matriz que são aproveitados pelo eletrólito para corroer o aço (REZA *et al.*, 2011).

Tabela 15 — Resultado do EDS quantificado por elementos dos produtos de corrosão em solução 0,001M de NaCl da liga Fe27Mn1Si, 80% deformada, solubilizada a 1100°C/1h, resfriada em água.

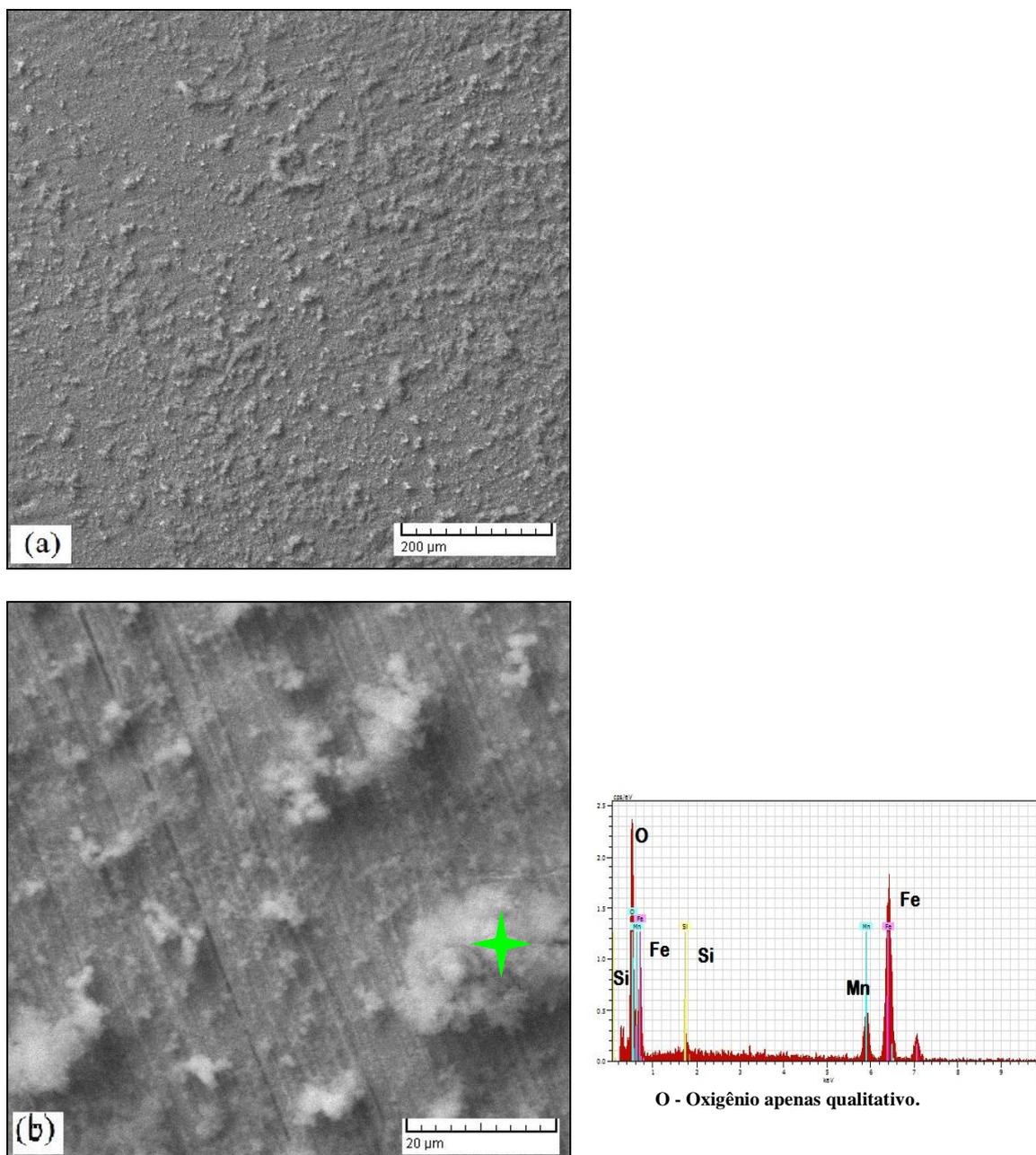
Espectro de Aquisição:						
El	AN	Series	Unn. [%p]	C Norm. [%p]	C Atom. [at.%p]	C Erro [%]
O	8	K - series	30,20	31,12	60,63	4,5
Si	14	K - series	1,41	1,45	1,61	0,1
Mn	25	K - series	12,81	13,20	7,49	0,5
Fe	26	K - series	52,62	54,23	30,23	1,5
Total			97,03	100,00	100,00	

Fonte: o autor.

Na Figura 78, no item (a) se pode observar uma imagem obtida por microscopia eletrônica de varredura com aumento de 200x da amostra do aço alto Manganês, após os ensaios de polarização linear. É possível observar a formação de produtos de corrosão na superfície da amostra. No item (b) se tem uma imagem obtida com aumento de 2000x por MEV, onde se observa com mais detalhes as formas dos produtos de corrosão e também as marcas do lixamento aplicado na amostra.

Comparando com a condição anterior obteve-se uma similar formação de camada sobre a superfície com os produtos de corrosão passado diretamente ao eletrólito, isso foi constatado pela coloração amarelada da solução após o ensaio de polarização. Na Figura 80 item (b) pode-se observar o resultado da medição pontual feita por EDS dos produtos de corrosão da liga Fe27Mn1Si. Pelo difratograma se observa a sua composição através dos picos dos elementos Fe, Mn, Si e O.

Figura 78 — Micrografia eletrônica de varredura dos produtos de corrosão em solução aquosa 0,001M de NaCl, da liga Fe27Mn1Si, 60% deformada, solubilizada a 1100°C/1,5h, resfriada em água.



Fonte: o autor.

A Tabela 16 mostra a quantificação dos elementos nas medidas feitas na análise EDS dos produtos de corrosão mencionados anteriormente. Analisando os resultados de EDS feitos na superfície da amostra após os ensaios de polarização, pode-se ver que os produtos de corrosão estão compostos principalmente pelos elementos Ferro, Manganês, Oxigênio e Silício. Isso indica que os produtos de corrosão estão formando óxidos destes elementos. Pelo

difratograma se pode observar como a diminuição do manganês na composição do material superficial após os ensaios de polarização nos mostras a baixa resistência à corrosão de ligas com altos teores Manganês.

Tabela 16 — Resultado do EDS quantificado por elementos dos produtos de corrosão em solução 0,001M de NaCl da liga Fe27Mn1Si, 60% deformada, solubilizada a 1100°C/1,5h, resfriada em água.

Espectro de Aquisição:						
El	AN	Series	Unn. [%p]	C Norm. [%p]	C Atom. [at.%p]	C Erro [%]
O	8	K - series	29,19	29,32	58,61	5,2
Si	14	K - series	1,37	1,38	1,57	0,1
Mn	25	K - series	13,52	13,58	7,91	0,6
Fe	26	K - series	55,49	55,72	31,91	1,8
Total			99,58	100,00	100,00	

Fonte: o autor

Não foi percebido quase que nenhuma diferença de resistência à corrosão entre as duas deformações estudadas no presente trabalho. Pode-se afirmar que, o que realmente influencia nas propriedades de resistência a corrosão ainda é a composição química dos materiais metálicos. A diferença de deformação não apresentou divergências significativas quanto ao comportamento do aço em solução de 0,001M NaCl.

6 CONCLUSÃO

Com base nos resultados experimentais que foram obtidos e analisados. É possível concluir que:

- Os tratamentos térmicos feitos com base nos diagramas termodinâmicos realizados no *software Thermo-Calc®* deram como resultado uma microestrutura austenítica com a presença de uma fase metaestável (Martensita- ϵ). Esta fase não pode ser prevista pelo *software*, por se tratar de uma fase fora do equilíbrio termodinâmico;
- A liga Fe27Mn1Si apresenta mecanismos de deformação mecânicos e térmicos ativados por aplicação de tensão;
- A microestrutura da liga Fe27Mn1Si apresentou grãos austeníticos, microporosidades oriundos do processo de fabricação por fundição; Apresentou também maclas de tratamento térmico, diferença no tamanho de grão e porcentagens de fase entre as deformações (80-60%) e tratamentos térmicos aplicados;
- Foi identificada e analisada a fase Martensita- ϵ prevista pela composição química; sua presença na liga foi observada e confirmada através de várias técnicas e equipamentos, MO, MEV, EBSD, DRX;
- Nos ensaios de DRX a liga Fe27Mn1Si apresentou picos de alta intensidade da fase austenítica e martensítica. A fase Martensita- ϵ foi encontrada em maiores proporções nos respectivos resfriamentos, ar e forno. A fase martensítica nucleia dentro dos grãos devido ao cisalhamento dos planos. Este cisalhamento deve-se a baixa energia de falha de empilhamento e as tensões térmicas e mecânicas na qual a liga foi submetida;
- A transformação de fase ocorre do cisalhamento dos planos da estrutura CFC=>HC e da alta densidade de discordância, provocando uma deformação induzida, efeito TRIP;
- A condição com maior deformação apresentou maiores valores de dureza, justificados pela maior porcentagem da fase Martensita- ϵ e menores tamanhos de grão em relação a menos deformada;
- Mesmo com a presença negativa da fase Martensita- ϵ as propriedades mecânicas de resistência mecânica, tenacidade e ductilidade da liga Fe27Mn1Si em temperaturas criogênicas foram superiores a da liga Fe9Ni, liga mais utilizada atualmente para aplicações criogênicas;

- Quanto à resistência a corrosão o aço alto Manganês em estudo apresentou um comportamento inferior ao do aço 9% Níquel, pela maior quantidade de Mn na sua composição que têm afinidade de sair da matriz metálica e passar como íons para a solução, além de formar óxidos e sulfetos não protetores na superfície da amostra, quando estão em soluções aquosas;
- As camadas formadas nas superfícies dos aços altos Manganês não oferecem proteção, devido à presença de fases indesejáveis e alta porosidade, o que permite que os íons dos eletrólitos utilizados cheguem até a superfície do metal, acelerando o processo de corrosão do aço;

Por fim, concluímos que:

A liga modelo de aço Fe27Mn1Si apresentou valores acima do normatizado para as propriedades mecânicas se comparada com aços comerciais para aplicação criogênica, mesmo com a formação de uma fase metaestável prejudicando as propriedades mecânicas do material. Analisando a composição química da liga, juntamente com os valores de EFE e fases presentes na microestrutura da liga Fe27Mn1Si pode-se afirmar que, a liga não teve mecanismos TWIP de deformação, mas sim TRIP (deformação por deslizamento de discordâncias), formando Martensita- ϵ . A liga apresentou uma baixa resistência à corrosão se comparado com o aço 9% Ni em solução de 0,001M de NaCl. Entretanto pode-se minimizar este efeito, afirmando que a atuação desta liga é sob alta pressão e baixíssimas temperaturas onde não estará presente o oxigênio minimizando os efeitos da oxidação.

SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

- Fazer um estudo sobre a estrutura dendrítica dos aços alto Manganês;
- Realizar estudos com ligas alto Mn com a presença de elementos como Al e Cr, sempre com a preocupação de produzir uma liga puramente austenítica sem a presença de fases indesejáveis;
- Estudar melhor os mecanismos de transformação da Austenita para a Martensita- ϵ e suas influências nas propriedades mecânicas de aços criogênicos;
- Realizar o ensaio de perda de massa entre outros ensaios, a fim de se obter a velocidade de corrosão, bem como comparar as propriedades de resistência à corrosão entre os aços altos teores de Manganês e outras ligas com aplicação criogênica;
- Realizar outros ensaios como XPS, Espectroscopia Raman, entre outros, para esclarecer melhor os compostos formados;
- Fazer um estudo do comportamento do aço em soluções aquosas em baixas temperaturas;

REFERÊNCIAS

- AGOSTINHO, S. M. L. ; AMANDA, R. ; SOUZA, Darlan P.; MOTA, Sidney R. De Paula, MAURÍCIO, M. P. Silva. **Medidas de potencial de circuito aberto: um experimento para o ensino de Eletroquímica**. 32º Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química 2009. Fortaleza-Ce.
- AGOSTINHO, S. M. L.; JAIMES, R. F. V. V. ; BARBOSA, L.G.N. . **O que se pode aprender a partir de medidas de potencial de circuito aberto?**. Congresso Internacional de Corrosão, 2010, Fortaleza. Intercorr 2010. Rio de Janeiro: ABRACO, v. 1, p. 1-12. 2010.
- AHMED, M. ; ALI, A. ; HASNAIN, S.K. ; HASHMI, F. H. ; KHAN, A. Q. Magnetic Properties of Maraging Steel in Relation to Deformation and Structural Phase Transformations. *Acta metal. Mater.* v. 42, n. 3. 631-638, 1994.
- ALLAIN, S. ; J. P. ; CHATEAU, D. Dahmoun; BOUAZIZ, O. **Correlations between the calculated stacking fault energy and the plasticity mechanisms in Fe–Mn–C alloys**. P. 387-389, p. 158-162. (2004).
- ALLAIN, S. ; J. P. ; CHATEAU, D. Dahmoun, BOUAZIZ, O. Modeling of mechanical twinning in a high manganese content austenitic steel. **Materials Science and Engineering A**. p. 387-389 (2007) 272-277.
- APERADOR, W. ; BAUTISTA, J. H. ; BETANCURT, J. D. Evaluation of Erosion corrosion Resistance in Fe-Mn-Al Austenitic Steels. **Materials Research**. São Carlos - Colômbia, v.16, n. 2, 2013.
- API 620 (2008). **Design and Construction of Large, Welded, Low Pressure Storage Tanks**. Appendix Q.
- ARCELOMITALL-USA. Plate. **9% Nickel Steel: for use at cryogenic temperatures**. Disponível em < <http://usa.arcelormittal.com/What-we-do/Steel-products/Plate/>>. Acesso em: 25 Abril de 2017.
- ASGARI S. ; E. EL-DANAF, S. R. ; KALIDINDI, R. D. Doherty. Strain hardening regimes and microstructural evolution during large strain compression of low stacking fault energy fcc alloys that form deformation twins, *Metall. Mater. Trans. A* **28A**, p.(1997) 1781–1795.
- ASM Handbook**. v. 6, p. 1016-1019, 1993.
- ASTM A353 / A353M-09(2014), **Standard Specification for Pressure Vessel Plates, Alloy Steel, Double-Normalized and Tempered 9% Nickel**, ASTM International, West Conshohocken, PA, 2014.
- ASTM A370-17a, **Standard Test Methods and Definitions for Mechanical Testing of Steel Products**, ASTM International, West Conshohocken, PA, 2017, www.astm.org

ASTM A645 / A645M-10, **Standard Specification for Pressure Vessel Plates, Five Percent Nickel Alloy Steel, Specially Heat Treated**, ASTM International, West Conshohocken, PA, 2010.

ASTM E8/E8M-13a **Standart Test Methods for Tension Testing of Metallic Materials**.

ASTM E112 – 13 **Standard Test Methods for Determining Average Grain Size**.

ASTM.E23/E8M-12c **Standart Test Methods for Notched Bar Impact Testing of Metallic Materials**. Annual Book of ASTM Standards, ASTM, West Conshohocken, PA, 2012a.

ASTM A240 / A240M-15b, **Standard Specification for Chromium and Chromium-Nickel Stainless Steel Plate, Sheet, and Strip for Pressure Vessels and for General Applications**, ASTM International, West Conshohocken, PA, 2015.

BARD, A. J. ; FAULKNER, L. R. **Electrochemical methods: fundamentals and applications**. Wiley New York, 1980.

BOUAZIZ, O. ; ALLAIN, S. ; SCOTT, CP. ; CUGY, P. ; and BARBIER, P. **Current Opinion in Solid State and Material Science**. v. 15, p. 141-168. 2011.

CALLISTER JR, W.D. **Ciência e Engenharia dos Materiais: Uma Introdução**. 5. Ed. Rio de Janeiro: LTC – Livros Técnicos e Científicos Editora S.A, 2008.

CHARLES, J and Berghezan, A. **Cryogenics**, v. 21, May, p. 278-280, 1981.

CHIAVERINI, Vicente. **Aços e Ferros Fundidos: características gerais, tratamentos térmicos, principais tipos**. v. 1, 7. ed. São Paulo, Associação Brasileira de Metalurgia e Materias, 2008.

CHIPMANN, J. **Basic open hearth steelmaking** – AIME, 3° ED. NY, p. 648-658, 1964.

CHOI, J.Y. ; JIN, W. , "Strain induced martensite formation and its effect on strain hardening behavior in the cold drawn 304 austenitic stainless steels". **Scripta Materialia**, v. 36, p. 94-104, 1997.

CHOI, J.K. et al. **High Manganese Austenitic Steel for Cryogenic Applications**. in Twenty-second International Offshore and Polar Engineering Conference. Rhodes, Greece, 2012.

CHUN, Young Soo A; JI Soo Kim B. ; KYUNG-TAE Park C. ; YOUNG-KOOK Lee D. ; CHONG Soo Lee .Role of martensite in tensile properties and hydrogen degradation of high-Mn steels. Available online 25 November 2011. **Materials Science and Engineering A** p.533, 87–95. 2012.

CINA, B. A transitional hcp phase in the $\gamma \rightarrow \alpha$ transformation in certain Fe-base alloys. **Acta Metallurgica**, v.6, n.12, p.748-762, 1958.

CINA, B. Effect of cold work on the $\gamma \rightarrow \alpha$ transformation in some Fe-Ni-Cr alloys. **Journal of the Iron and Steel Institute**, v.177, n.8, p.406-422, aug. 1954.

CODE IGC, **The International Code for the Construction and Equipment of Ships Carrying Liquefied Gases in Bulk**, in Chapter 6 - Materials and Construction. 1993.

COLPAERT, Huberts. **Metalografia dos produtos siderúrgicos comuns**. Revisão técnica André Luiz V. da Costa e Silva. - 4º Edição – São Paulo: Blucher, p. 421. 2008.

CORBIN, D.; WILLSON, E. **New technology for real-time corrosion detection**. In: Triservice corrosion conference, Denver, CO - EUA, **Anais**, 2007.

COSTA E SILVA; ANDRÉ Luis; MEI, Paulo Roberto. **Aços e Ligas Especiais** - 3ª Ed – São Paulo: Blucher, 2011.

CULLITY, B. D. **Elements of X-Ray Diffraction**. Massachusetts - USA: Addison-Wesley Publishing Company, p. 514, 1956.

DAFÉ, Sara Silva Ferreira De, SICUPIRA, F. L. ; MATOS F. C. S.; CRUZ, N. S. ; MOREIRA, D. R. ; SANTOS, D. **Effect of Cooling Rate on (ϵ , α') Martensite Formation in Twinning/transformation-induced Plasticity Fe–17Mn 0.06C Steel**. Department of Metallurgical and Materials Engineering, Escola de Engenharia, Universidade Federal de Minas Gerais – UFMG. Belo Horizonte, MG, Brazil.2013.

DE SÁ, Jonas Da Silva. **Estudo de Resistência a Corrosão e Fragilização por Hidrogênio em Aço 9% Ni**. 2015. Monografia – Curso de Engenharia Metalúrgica da Escola Politécnica, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2015.

DIETER, G. Fratura frágil e ensaio de impacto. **Metalurgia mecânica**, v. 4, p. 419-450, 1981.

DNPM. **Departamento Nacional de Produção Mineral**. Ministério de Minas e Energia. Sumário Mineral. Disponível em < <http://www.dnpm.gov.br/dnpm/sumarios/manganes-sumario-mineral-2015/view#> >. Acesso em: 28 de Maio 2017.

D'OLIVEIRA; Ana Sofia C. M.. **Introdução aos Materiais**. Engenharia de Superfícies. Universidade Federal do Paraná. 2009.
[http://servidor.demec.ufpr.br/pesquisas/superficie/material%20didatico/tm229/TM229%20Solificacao%20\(2009\).pdf](http://servidor.demec.ufpr.br/pesquisas/superficie/material%20didatico/tm229/TM229%20Solificacao%20(2009).pdf). Acessado em 27/12/2017.

DOS SANTOS, **Transformações de fases em materiais**. Editora Unicamp, 2006. ISBN 8526807145. 2006.

DUMAY, A. et al. Influence of addition elements on the stacking-fault energy and mechanical properties of na austenitic Fe-Mn-C steel. **Materials Science and Engineering A**, v. 783/484, n.1/2 C, p.184-187, 2008.

EXXONMOBIL, **The outlook for energy: a view to 2040**. 2013.

FLOREZ, Mauro Andres Cerra. **Estudo comparativo da resistência a corrosão entre aços alto manganês e o aço 9% níquel em soluções aquosas de H₂SO₄ e NaCl.** Dissertação apresentada ao Programa de Pós Graduação em Engenharia e Ciência de Materiais da Universidade Federal do Ceará. Fortaleza-CE. p 29-31.2017.

FROMMEYER, G. U. et al. Supra-ductile and high-strength manganese-TRIP/TWIP steels for high energy absorption purposes. **ISIJ international**. V.43, p. 438-446, 2003.

G.V. Raynor; V. G. Rivlin. **Phase Equilibria in Iron Ternary Alloys**, Institute of Materials, London, UK, 1988.

GRÄSSEL, O. et al. High strength Fe-Mn-(Al,Si) TRIP/TWIP steels development properties – application. **International journal of Plasticity**, v. 16, n. 10, p. 1391-1409, 2000.

HAMADA, AS. **Manufacturing, Mechanical Properties and Corrosion Behaviour of High-Mn Twip Steels.** 2006. Dissertação – Faculty of Technology of the University of Oulu, Oulu – Finlândia, 2006.

HAMADA AS; KARJALAINEN LP & SOMANI MC. **The Influence of Aluminum on Hot Deformation Behavior and Tensile Properties of High-Mn TWIP Steels.** Materials Science & Engineering A 467: 114-124.2007.

HAMMER, G., et al., **Wiley Critical Content - Petroleum Technology, Volume 1-2.** John Wiley & Sons, INC. 2007.

HIGUERA, Oscar Fabian. **Fundamentos Teóricos de los Aceros Auteníticos al Manganeso.** *Scientia et Technica Año XIII No. 34*, Pereira - Colômbia, Maio de 2007.

HULL, D., Bacon, D J. **Introduction to Dislocations**, Third Edition (International Series on Materials Science and Technology). Published by Pergamon (1984).

JIWON YU, Kihwan Kim; DO-WON Seo; SUNG Tae Yun; GEON Shin; AND HYUN, Kug Lee. **The World's First Commercial LNG Fuel Tank Made of High Manganese Austenitic Steel.** POSCO, Pohang, Korea. Gastech Exhibition & Conference, in Makuhari Messe Chiba, Tokyo, Japão. p. 4-7 April 2017.

JUNG J.E.; J. Park; J. S. Kim; J. B. Jeon; S.K. Kim; Y.W. Chang, Temperature effect on twin formation kinetics and deformation behavior of Fe-18Mn-0.6C TWIP steel, **Met. Mater. Int.** v. 20, p.27–34. 2014.

KELLY, R. G. Scully; SHOESMITH, D. ; BUCHHEIT, R. G. **Electrochemical techniques in corrosion science and engineering** CRC Press, ISBN 0203909135. 2002.

KIM .S. ; KWON, J.; YKIM, W. Jang; S. Lee; CHOI, J. Factors influencing fatigue crack propagation behavior of austenitic steels. **Met. Mater. Int.** v.19, p.683–690. 2013.

KIM Wallina; PÄIVI Karjalainen-Roikonena; PASI SUIKKANENB. Sub-sized CVN specimen conversion methodology. **Procedia Structural Integrity** 2, p.3735 3742.2016.

KOTZOT, H. “Gas Treatment, Liquefaction and Storage”, ‘*Overview of the LNG Industry*’ session, GPA Convention, March, San Antonio, Texas. 2003.

KRÜGER L. ; MEYER LW, BRÜX U, FROMMEYER G & GRÄSSEL O. **Stress deformation behaviour of high manganese (Al, Si) TRIP and TWIP steels.** J Phys IV p.110: 189-194.2003.

LACOMBE, P. ; BAROUX, B. ; BERANGER, G. **Stainless Steels.** Paris: Les Editions de Physique Les Ulis, p.973. 1993.

LEE YK & CHOI CS. Driving Force for $\gamma \rightarrow \epsilon$ Martensitic Transformation and Stacking Fault Energy of γ in Fe-Mn Binary System. **Metall Mater Trans A** 31A:355-360. 2000.

LIANG Xin; ENG. B. **MICROSTRUCTURAL CHARACTERIZATION AND MECHANICAL BEHAVIOUR OF HIGH MANGANESE STEELS.** July, University of Science and Technology Beijing. 2008.

LIMA, G. R. **INFLUÊNCIA DOS ELEMENTOS DE LIGA NO ENCRUAMENTO PROVENIENTE DO PROCESSO DE USINAGEM NOS AÇOS HADFIELD,** em III Seminário da Pós-Graduação em Engenharia Mecânica. Unesp. Bauru, São Paulo. 2009.

MANGONON JR. ; THOMAS, P. L. G. The martensite phases in 304 stainless steel. **Metallurgical Transactions**, v.1, n.6, p.1577-1587, 1970.

MANNAN S. L. **Influence of grain size on the flow and fracture in AISI type 316 stainless steel at elevated temperatures.** Ph.D. Thesis, Indian Institute of Science, Bangalore Serrated plastic flow. p.25 and p. 673. 1972, 1975.

MARQUARDT E.D., J.P. Le, R. Radebaugh. Cryogenic material properties database, in: R.G. Ross Jr. Cryocoolers 11, **Kluwer Academic Publishers**, p.681–687. 2002.

MARSHALL, P, Austenitic Stainless Steels, **Elsevier Applied Science Publication**, p. 82. 1984.

MARTINS, L. F. M.; PLAUT, R.L.; PADILHA, A.F. **Effect of carbon on the cold-worked state and annealing behavior of two 18 wt %Cr – 8 wt % Ni austenitic stainless steel.** **ISIJ International**, v. 38, p. 572-579, 1998.

MARTINEZ, Daniel. **Influencia de las variables Hidrodinamicas Presion, Temperatura y Velocidad del Fluido en el Proceso de Corrosion del Acero al Carbono AISI 1020 en Presencia de CO2-Agua-NaCl.** (Monografia). Escuela de Ingenieria Quimica de la Universidad Industrial de Santander – UIS. Bucaramanga – Colombia, 2008.

MASUMOTO, H. ; YOSHIMURA, H. ; AKASAWA, T. ; OHBA, S. ; HARADA, T. ; SUEMURA, K. ; INOUE, T. **Nippon Steel Technical Report**, N° 22, December, p. 47-59. 1983.

MEDEIROS, L. M. F. **Análise das propriedades mecânicas e da energia de falha de empilhamento em aços alto Mn.** Trabalho de Conclusão de Curso apresentado ao Departamento de Engenharia e Ciências de Materiais. Universidade Federal do Ceará. Fortaleza-CE. Brasil. 2017.

MENDEZ, Adrian. **Evaluacion de la Resistencia a la Corrosion de Aleaciones para Oleoductos.** *Revista Ingenierias de la Facultad de Ingenieria Mecanica y Electrica (FIME) de la Universidad Autonoma de Nuevo Leon – UANL*, v. 8. n. 26. São Nicolas – México. 2005.

MENDONÇA, Roberto Ramon. **Soldagem por Fricção de Aço Austenítico Alto Manganês com efeito TRIP.** Dissertação apresentada ao Programa de Pós Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais da Escola de Engenharia de São Carlos, p. 29-31. São Carlos. São Paulo. 2014.

MI, Z.-L. et al. Effects of annealing temperature on the microstructure and properties of the 25Mn-3Si-3Al TWIP Steel. *International Journal of Minerals, Metallurgy and Materials*, v.16,n.2, p.154-158, 2009.

MORRIS Jr, J., et al., **Fe-Mn alloys for cryogenic use: a brief survey of current research.** *Adv. Cryog. Eng.* v. 24, pp 97-102 (United States), 1978.

NOHARA et al., 1977 NOHARA, K., ONO, Y., OHASHI, N. **Composition and grain size dependencies of strain-induced martensitic transformation in metastable austenitic stainless steels.** *ISIJ International*, v.17, p.306-312, 1977.

OKAMOTO, H., **Fe (Iron) Binary Alloy Phase Diagrams, Alloy Phase Diagrams**, in ASM Handbook. ASM international: Materials Park, OH. p. 2-194. 1992.

OPIELA, M.; GRAJCAR, A.; KRUKIEWICZ, W. Corrosion behaviour of Fe-Mn-Si-Al austenitic steel in chloride solution. **Journal of Achievements in Materials and Manufacturing Engineering**, Gliwice – Polônia, n. 33/2, p. 159-165, 2009.

OTSUKA, K., WAYMAN, C. M. **Shape Memory Materials.** 1.ed. United Kingdom: Cambridge University Press, p. 284. 1998.

PARDAL, J.M. **Propriedades Mecânicas e Magnéticas do Aço Maraging Classe 300 em Diversas Condições de Tratamento Térmico.** Seção 7.3. Departamento de Pós Graduação em Engenharia Mecânica. Universidade Federal Fluminense, UFF, Brasil. 2004.

PORTEVIN A AND LCCHATELIER F. *CR Acad. Sci.* 176 507, 1923.

QIN, B.; H. K. D. H. **Plastic strain due to twinning in austenitic TWIP steels**, 2008.

RANDLE, Valerie; ENGLER, Olaf. **Introduction to texture analysis : macrotexture, microtexture and orientation mapping** (Digital printing 2003 ed.). Boca Raton: CRC Press. ISBN 978-9056992248.

RANDLE, VALERIE. "Electron backscatter diffraction: Strategies for reliable data acquisition and processing". *Materials Characterization*. 60 (9): 913–922. DOI:10.1016/j.matchar.2009.05.011

RATH, B B M. A. Imam and C. S. Pande, *Mater. Phys. Mech.* v.1 (2000) 61.

REED, R.P. **Austenitic steels at low temperatures**, ed. By Reed, R.P. and HORIUCHI, T. Plenum Press, New York, 1983.

REY, ALBERTO. **Estudio de la Corrosion Electroquímica en los Bronces de Aluminio com Niquel (NAB). (Dissertação)**. Programa de Master em Nuevos Materiales de la Universidad del Pais Vasco. Santander – Espanha, 2014.

REZA, G. *et al.* **Study Corrosion of High-Mn Steels with Mo in 3.5% NaCl Solution**. In: International Conference on Advanced Materials Engineering IPCSIT, 2011, Singapura, **Anais...** Singapura: IACSIT Press, v.15. 2011.

RIOS, P. R. ; PADILHA, A.F.. **Capítulo 7: Transformação martensítica. In: Transformações de fase**. São Paulo, SP: Artliber Editora, p. 189 – 204, 2007.

RODRIGUEZ, P. Serrated plastic flow. Metallurgy Programme, Reactor Research Centre, Kalpakkam 603102, India. *Bull. Mater. Sci.* , v. 6, n. 4, September, p. 653-63. 1984.

RODRIGUEZ, Carlos. **Efecto de la Temperatura en el Comportamiento del Acero Inoxidable Austenítico 316L Frente a la Corrosión Electroquímica**. Revista Saber de la Universidad de Oriente. v. 25 N° 3: 302-308, ISSN: 1315-0162. Coro – Venezuela, 2013.

ROSEN, G. I. ; JENSEN, D. J. ; HANSEN, N. Recovery of deformation microstructures in pure aluminium. *Materials Science Forum*, p.113-115, 1993.

SAHU, P, A.S. HAMADA, R.N. GHOSH, and L.P. KARJALAINEN. **X-ray Diffraction Study on Cooling-Rate-Induced γ fcc --> ϵ hcp Martensitic Transformation in Cast Homogenized Fe-26Mn-0.14C Austenitic Steel**. DOI: 10.1007/s11661-007-9240-4.

SALES, Spíndola Luciana. **Envelhecimento na Martensita Induzida por Deformação em Aços Tipo AISI 304**. (Dissertação). Programa de Pós-Graduação em Engenharia Metalúrgica e de Minas da Universidade Federal de Minas Gerais – UFMG. Belo Horizonte-Brasil, 2006.

SAMUEL K. G. ; RODRIGUEZ, P. *Trans. Indian Inst. Metals* v.28, p.323. 1975.

SAMUEL K. G. ; RODRIGUEZ, P. *Trans Indian Inst. Metals* v.33, p.285. 1980.

SASAKI, T, WATANABE, K, NOHARA, K, ONO, Y, KONDO, N, AND SATO, S. *Trans. ISIJ*, v 22, p. 1010-1020. 1982.

SATO, A. ; MORI, T. Development of a shape memory alloy Fe Mn Si. *Materials Science and Engineering: METALS AND THEIR*. A, 1991. 146(1): p. 197-204. *WELDABILITY*, Vol 4, 7th ed., **Welding Handbook**, American Welding Society, p 195. 1982.

SCHANFEIN, MJ; YOKOTA, M. J. ; ZACKAY, V. ; PARKER, E. ; MORRIS, JR.
Properties of Materials for Liquefied Natural Gas Tankage, ASTM STP 679, p. 361-377.
1974.

SCHUMANN, VH (1972). **Neue Hütte**, v. 17, p. 605-609. 1972.

SEO, H. S. *et al.* **Electrochemical Corrosion Property of High Mn Steel in Sweet Environment**. In: Proceedings of the International Ocean and Polar Engineering Conference, 24., 2014, Busan – Coreia, **Anais**. Busan: IOPEC, p. 15-20. 2014.

SHEWMON, P. G. **Transformations in metals**. 1.ed. New York: McGraw-Hill, p. 394.
1969.

SOHN, Seok Su Sohn; SEOKMIN, Hong B. ; JUNGHOON, Lee A. ; BYEONG-CHAN, Suh C. ; SUNG-KYU, Kim D. ; BYEONG-JOO LEE A. ; NACK, J. Kim C. ; SUNGHAK, Lee A.
Effects of Mn and Al contents on cryogenic-temperature tensile and Charpy impact properties in four austenitic high-Mn steels. **Acta Materialia**. v.100, p.39–52. 2015.

SPENCER, K. ; EMBURY, J. D. ; CONLON, K. T.; VÉRON, M. ; BRÉCHET, Y.
Strengthening via the formation of strain-induced martensite in stainless steels.
Materials Science and Engineering A, v. A387-389, p.873-881, jul.2004.

SUTTON, B.J. **Solidification Behavior and Hot Cracking Susceptibility of High Manganese Steel Weld Metals**. 2013. THESIS. Graduate Program in Welding Engineering. The Ohio State University. 2013.

TALONEN, J. ; NENONEN, P. ; PAPE, G. ; HÄNNINEN, H. "Effect of strain rate on the strain-induced $\gamma \rightarrow \alpha'$ -martensite transformation and mechanical properties of austenitic stainless steel", **Metallurgical and Materials Transactions A**, v. 36, p. 421-432, 2005.]

TSUZAKI K, FUKASAKU S, TOMOTA Y AND MAKI T. **Effect of prior Deformation of Austenite on the $\gamma \rightarrow \varepsilon$ martensitic Transformation in Fe-Mn Alloys**. JIM, v.32 p.222-228. 1991.

UMANTSEV, A. Thermal Effects of Phase Transformation. Field theoretic Method in Phase Transformations: **Springer**, p. 201-244. ISBN 1461414865. 2012

VERCAMMEN S. **Processing and Tensile Behaviour of TWIP steels Microstructural and Texture Analysis**. Ph.D. thesis Katholieke Universiteit Leuven, Belgium.2004.

WOLYNEC, S. **Técnicas Eletroquímicas em Corrosão**, v. 49. Edusp, 2003. ISBN 8531407494.

YJIN, G. ; BERNACKI, M. ; ROHRER, G. ; ROLLETT, A. ; LIN, B. ; BOZZOLO, N.
Formation of annealing twins during recrystallization and grain growth in 304L austenitic stainless steel. published in "5th International Conference on Recrystallization and Grain Growth, ReX and GG, May 5, 2013 - May 10, 2013, Sydney : Australia (2013)"
DOI : 10.4028/www.scientific.net/MSF.753.113

YANG H. S. ; BHADESHIA H.; SUH D. **Critical assessment: Martensite-start temperature for the $\gamma \rightarrow \epsilon$ transformation.** *CALPHAD: Computer Coupling of Phase Diagrams and Thermochemistry*, v. 36, p. 16-22. 2012.

ZHANG Y. S. ; ZHU X. M. ; LIU, M & Che. **Effects of anodic passivation on the constitution, stability and resistance to corrosion of passive film formed on an Fe-24Mn-4Al-5Cr alloy.** *Appl Surf Sci*, v. 222, p. 89-101. 2004.

ZHANG, Y.S., et al., Compositional dependence of the Neel transition, structural stability, magnetic properties and electrical resistivity in Fe-Mn-Al-Cr-Si alloys. **Materials Science and Engineering a-Structural Materials Properties Microstructure and Processing**, v. 334, p. 19-27. 2002.